

ЛУЧШИЙ
ЗАРУБЕЖНЫЙ
УЧЕБНИК

П. ЭТКИНС, Дж. де ПАУЛА

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

1

РАВНОВЕСНАЯ
ТЕРМОДИНАМИКА

Издательство «МИР»

СВЕДЕНИЯ ИЗ МАТЕМАТИКИ

$$\pi = 3,141\ 592\ 653\ 59 \dots$$

$$e = 2,718\ 281\ 828\ 46 \dots$$

Логарифмы и экспоненты

$$\ln x + \ln y + \dots = \ln xy \dots$$

$$\ln x - \ln y = \ln(x/y)$$

$$a \ln x = \ln x^a$$

$$\ln x = (\ln 10) \lg x = (2,302\ 585 \dots) \lg x$$

$$e^x e^y \dots = e^{x+y+z+\dots}$$

$$e^x / e^y = e^{x-y}$$

$$(e^x)^y = e^{xy}$$

$$e^{\pm ix} = \cos x \pm i \sin x$$

Разложение в ряд Тейлора

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{d^n f}{dx^n} \right)_a (x-a)^n$$

$$e^x = 1 + x + \frac{1}{2}x^2 + \dots$$

$$\ln x = (x-1) - \frac{1}{2}(x-1)^2 + \frac{1}{3}(x-1)^3 - \frac{1}{4}(x-1)^4 + \dots$$

$$\ln(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{3}x^3 \dots$$

$$\frac{1}{1+x} = 1 - x + x^2 \dots$$

Интегралы

$$\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + C$$

$$\int \frac{1}{x} dx = \ln x + C$$

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

$$\int \sin^2 ax dx = \frac{1}{2}x - (1/4a) \sin 2ax + C$$

$$\int \sin ax \sin bx dx = \frac{\sin(a-b)x}{2(a-b)} - \frac{\sin(a+b)x}{2(a+b)} + C,$$

если $a^2 \neq b^2$

$$\operatorname{erf} z = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_z^0 e^{-y^2} dy$$

НЕКОТОРЫЕ ПОЛЕЗНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

При 298,15 К

КТ	2,4790 кДж · моль ⁻¹
КТ/F	25,693 мВ
КТ ln 10/F	59,160 мВ
кТ/hc	207,23 см ⁻¹
кТ/e	25,693 мэВ
V _м ^φ	2,4790 · 10 ⁻² м ³ · моль ⁻¹ = 24,790 л · моль ⁻¹

ПЕРЕВОДНЫЕ МНОЖИТЕЛИ

1 эВ	1,602 18 · 10 ⁻¹⁹ Дж
	96,485 кДж · моль ⁻¹
	8065,5 см ⁻¹
1 кал	4,184 Дж*
1 атм	101,325 кПа*
	760 Торр*
1 см ⁻¹	1,9864 · 10 ⁻²³ Дж
1 Д	3,335 64 · 10 ⁻³⁰ Кл · м
1 Å	10 ⁻¹⁰ м*
1 Тл	10 ⁴ Гс*
1 л · атм	= 101,325 Дж*
θ°С = T/К	- 273,15*

* Приведено точное значение.

СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ЕДИНИЦАМИ ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

Энергия	1 Дж = 1 кг · м ² · с ⁻² = 1 А · В · с
Сила	1 Н = 1 кг · м · с ⁻²
Давление	1 Па = 1 Н · м ⁻² = 1 кг · м ⁻¹ · с ⁻² = 1 Дж · м ⁻³
Заряд	1 Кл = 1 А · с
Разность потенциалов	1 В = 1 Дж · Кл ⁻¹ = 1 кг · м ² · с ⁻³ · А ⁻¹

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ATKINS' **Physical Chemistry**

Seventh Edition

Peter Atkins

Professor of Chemistry,
University of Oxford,
and Fellow of Lincoln College, Oxford

Julio de Paula

Professor of Chemistry,
Haverford College,
Haverford, Pennsylvania

OXFORD
UNIVERSITY PRESS

ЛУЧШИЙ
ЗАРУБЕЖНЫЙ
УЧЕБНИК

П. Эткинс, Дж. де Паула

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В трех частях

1

РАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Перевод с английского
канд. хим. наук *И. А. Успенской*
и докт. хим. наук *В. А. Иванова*

под редакцией
академика *В. В. Лунина*
и профессора *О. М. Полторака*



Москва «Мир» 2007

УДК 541.1
ББК 24.5я73
Э90

Авторы перевода: Успенская И. А. (гл. 1–2, 4–9), Иванов В. А. (гл. 3, 10).

Эткинс П., де Паула Дж.

Э90 **Физическая химия. В 3-х ч. Ч. 1: Равновесная термодинамика/Пер. с англ. И. А. Успенской, В. А. Иванова. — М.: Мир, 2007. — 494 с., ил. — (Лучший зарубежный учебник).**

ISBN 5-03-003786-1

Современное фундаментальное учебное издание по физической химии, написанное известными учеными из Великобритании и США, занимающимися преподавательской деятельностью. Три части учебника охватывают основные разделы физической химии: термодинамику, строение вещества и кинетику. Изложение материала дано на современном уровне, с привлечением необходимого математического аппарата и обязательной физической интерпретацией получаемых уравнений. Каждая глава учебника содержит разделы, иллюстрирующие применение тех или иных теоретических концепций для решения прикладных задач. Особое внимание при этом уделено проблемам биофизической химии. Книга хорошо иллюстрирована, содержит обширный справочный материал, библиографию и большое число задач разной степени сложности (некоторые с подробными решениями).

В русском издании книга выходит в трех частях. Часть 1 включает материал по равновесной термодинамике (гл. 1–10).

Для студентов, аспирантов и преподавателей химических вузов.

УДК 541.1
ББК 24.5я73



Издание осуществлено при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований по проекту № 02-03-46019

Издание выпущено в свет при поддержке химического факультета
Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова

Редакция литературы по химии

ISBN 5-03-003786-1 (русск.)
ISBN 5-03-003789-6
ISBN 0-19-879285-9 (англ.)

© Peter Atkins, 1978, 1982, 1986, 1990, 1994, 1998
© Peter Atkins and Julio de Paula, 2002
Physical Chemistry Seventh Edition was originally published in English in 2002.
This translation is published by arrangement with Oxford University Press.
© перевод на русский язык, оформление, «Мир», 2007

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРОВ ПЕРЕВОДА

Физическая химия — наука о применении теоретических и экспериментальных методов физики для решения химических проблем. Такое определение этой науки появилось по сути уже в XVIII в. Однако уровень развития физики и химии изменяется со временем, что отражается и на физической химии. Во времена Ломоносова и Лавуазье возможности физических экспериментов ограничивались взвешиванием, а теоретические интерпретации — газовыми законами. Тем не менее благодаря количественным подходам в науку пришло понятие о материальном балансе при превращении веществ, что имело решающее значение для становления химии как науки.

Современная физическая химия выделилась в самостоятельное научное направление позднее — в середине XIX в., когда термодинамические методы начали находить применение в химии. Формально возникновение физической химии связывают с выходом в 1887 г. журнала *Zeitschrift für physikalische Chemie* со статьями Вант-Гоффа по термодинамической теории идеальных растворов («осмотическая» теория растворов) и Аррениуса по электролитической диссоциации. В действительности использование термодинамики в химии началось раньше. В 1876 г. Гиббс опубликовал свою работу по правилу фаз, а в 1879 г. вышел его фундаментальный труд «О равновесии гетерогенных систем», который до настоящего времени не утратил своего значения как наиболее строгое изложение учения о химическом потенциале.

Применение термодинамики в химии качественным образом изменило устоявшиеся представления химиков. К важнейшим теоретическим задачам химии всегда относили установление связи между строением вещества и его способностью к химическим превращениям. В этом духе построены и структурная теория в органической химии, и периодический закон как основа систематики в неорганической химии. Однако развитие химической термодинамики показало, что взаимосвязь строения вещества с его химическими свойствами принципиально не может быть однозначной. Помимо строения вещества на протекание химических процессов влияют внешние условия — давление и температура, без учета воздействия которых невозможно указать направление реального пути химического превращения. Обратимость химических реакций с участием одних и тех же реагентов хорошо иллюстрируют процессы гидрирования — дегидрирования углеводов. При комнатной температуре олефины количественно гидрируются до парафинов (с применением катализаторов), но при 400–500 °С количественно протекают обратные процессы дегидрирования получаемых продуктов вплоть до полного крекинга. Наличие или отсутствие

двойных связей в структуре молекулы позволяют делать предположения только о принципиальных возможностях химических изменений данной системы, а вовсе не о том, куда пойдет реальный процесс. В настоящее время и теория строения органических соединений, и периодический закон сохранили свое значение как важнейшие теоретические концепции химии, но в их трактовку внесены поправки, вытекающие из химической термодинамики. Поэтому термодинамический анализ химических процессов стал обязательным элементом химической теории.

Современная физическая химия органично делится на три раздела — химическую термодинамику, химическую кинетику и квантовую химию. Однако во времена становления физической химии как науки квантовой механики не существовало вообще, а теории строения вещества ограничивались констатацией факта существования атомов и молекул и применением к их движению классической механики, что оказалось далеко не всегда возможным. В настоящее время квантовая химия стала таким же фундаментальным разделом науки, как и химическая термодинамика. Авторы классических учебников по физической химии обычно были специалистами либо в области термодинамики, либо в области химической кинетики, и только сейчас стало возможным появление фундаментального учебника по физической химии, написанного специалистами в области строения вещества.

Широко известным специалистом в области квантовой химии как раз и является П. Эткинс. Настоящее (седьмое в оригинале) издание учебника по физической химии охватывает с достаточной полнотой все основные разделы этой науки и снабжено многочисленными и интересными примерами, которые ранее не рассматривались в учебных курсах физической химии. Книга окажется очень полезной как для преподавателей физической химии, так и для студентов и аспирантов, для которых она в первую очередь и предназначена.

Перевод книги осуществлен группой преподавателей и сотрудников химического факультета МГУ (в соответствии с их научными интересами).

*В. В. Луцин
О. М. Полтораки*

ПРЕДИСЛОВИЕ ДЛЯ СТУДЕНТОВ


Желаем вам успехов в изучении физической химии — предмета, который лежит в основе всей химии, а также во все возрастающей степени в основе биологии, техники и медицины. Данный учебник представит вам широкий круг тем, составляющих физическую химию. Вряд ли вы сразу освоите весь материал, но в вашей последующей карьере учебник послужит неоценимым источником информации как по темам, которые вы не изучали, так и по знакомым темам.

Сразу же скажем: из всех областей современной химии физическая химия наиболее тесно связана с математикой. Однако мы приложили все усилия, чтобы сделать ее математическое содержание как можно более доступным и интересным. Во-первых, учебник содержит много иллюстраций, чтобы помочь вам быстро уловить качественные аспекты предмета. Во-вторых, мы позаботились о том, чтобы со всей тщательностью объяснить, почему предпринимается то или иное математическое действие, и, по-возможности, интерпретировать уравнения физически. Многие математические выводы представлены в небольших разделах, названных *обоснованиями*. Эти разделы дают возможность познакомиться с конкретной темой, не увязая с самого начала в подробностях, и вернуться к выводам лишь после того, как будет ясна картина в целом. Так как *обоснования* выделены из основного текста, они удобны для подготовки к экзаменам. Некоторым из вас, возможно, посоветуют пропустить их: в таком случае следуйте рекомендации преподавателя. Они приводятся для того, чтобы сделать изложение достаточно строгим и полным (при использовании книги как справочника). Ключевые математические понятия, используемые при преобразованиях, кратко поясняются в тексте или в сносках. Более подробное их обсуждение можно найти в *приложении 1* в конце ч. 3 учебника.

Мы приводим много практического материала. В учебнике даны многочисленные, тщательно разработанные *примеры* с решениями. Каждый пример содержит *методику решения*, которая подсказывает, как подойти к решению задачи, и содержит необходимую для этого информацию. Каждый пример сопровождается *упражнением* (ответы к ним даны в квадратных скобках), так что сразу после проработки примера вы можете проверить, насколько хорошо вы поняли вопрос. Вы также найдете много *пояснений*. Они представляют собой краткие примеры, в лаконичной форме показывающие, как используется то или иное уравнение или понятие. Они также содержат *упражнения*.

В конце каждой главы вы найдете *перечень основных понятий*, который особенно полезен при повторении материала. В нем мы приводим все новые понятия из данной главы, так что этот раздел служит словарем важных

терминов. В него также включены наиболее важные уравнения. Однако мы не рекомендуем вам заучивать эти уравнения: гораздо лучше знать, как вывести уравнение, чем просто механически его запомнить.

Обращаем ваше внимание на Интернет-сайт данного учебника www.oup.com/uk/orc/bin/0198792859. На нем вы найдете много полезной информации, в частности ссылки на источники данных и дополнительную информацию по отдельным темам. Одним из наиболее важных компонентов этого сайта является раздел под названием *живые картинки* (Living Graphs). Они представляют собой динамические версии диаграмм, обозначенных в тексте пиктограммой , и покажут вам, что происходит при изменении параметров уравнения.

Физическая химия может показаться вам очень трудной, но для вас это очень полезный предмет. Она образует фундамент всей химии и приобретает все большее значение по мере усовершенствования исследовательских и расчетных методов. Желаем вам успехов в учебе и надеемся, что данный учебник будет этому способствовать.

Оксфорд
Хаверфорд

*П. Эткинс
Дж. де Паула*

ПРЕДИСЛОВИЕ ДЛЯ ПРЕПОДАВАТЕЛЕЙ

В соответствии с установившейся традицией настоящее (седьмое) издание было в значительной степени переработано по сравнению с предыдущим. При этом мы руководствовались задачей сделать учебный материал более вариативным и представить его в более доступной форме, не изменяя приоритеты и широту охвата материала. В то же время мы стремились придать более современный характер содержанию и, по-возможности, привлечь электронные средства, которые теперь уже стали существенной частью процесса обучения.

Учебник по-прежнему делится на три части, но по главам материал распределен иначе, и сами главы обновлены. Среди физикохимиков продолжается дискуссия относительно порядка изложения физической химии: «квантовая теория сначала» или «термодинамика сначала». Одна из стратегических целей настоящего издания состоит в том, чтобы позволить работать с материалом практически в любом порядке. Чтобы помочь преподавателю лучше ориентироваться в материале, ниже мы предложили две схемы. Менее структурированные учебные курсы, в частности некоторые европейские, небольшие по объему и нацеленные на изложение отдельных тем, по-прежнему смогут использовать этот учебник.

Мы расширили трактовку важнейших направлений науки, в том числе учли то внимание, которое теперь привлекает биофизическая химия. Поэтому в данное издание включены многочисленные *дополнения*, посвященные применению физической химии к биологическим явлениям. Однако физическая химия важна не только для биологии: не менее значима ее роль в химической технологии, материаловедении, экологии и всей остальной химии. Этим темам также уделено внимание. Использование *дополнений* позволяет выделить обсуждение прикладных проблем из основного текста и способствует повышению вариативности учебного курса. Каждое дополнение содержит два *вопроса для обсуждения*, так что по каждому такому материалу можно давать задания и проверять их выполнение, а также *дополнительную литературу*.


Нашей задачей было использование математики в более доступной форме. Уровень математических знаний студентов по-прежнему вызывает обоснованное беспокойство. Нельзя отрицать, что физическая химия — предмет, связанный с математикой, и способ изложения имеет решающее значение. Мы используем ряд приемов, призванных помочь как преподавателям, так и студентам. Во-первых, учебник всегда был привлекателен мотивировкой и физической интерпретацией математических выводов. Как и в шестом издании, мы приводим ключевые выводы в *обоснованиях*. Идея заключается в том, что студент может

усвоить общую картину рассматриваемого предмета до того, как погрузится в выводы; к более сложным выводам можно обращаться по необходимости; все обоснования легко доступны для разбора на лекциях. Иными словами, разумное использование этих разделов позволяет приспособить учебный материал к задачам курса. Еще одной особенностью обращения с математическим аппаратом являются подстрочные примечания и вставки в тексте, напоминающие студентам ключевые математические понятия, используемые в выводах. Расширенное толкование этих понятий представлено в *приложении 1* в конце ч. 3 учебника.

Те, кто пользовался предыдущими изданиями учебника, заметят, что порядок рассмотрения тем изменен. Теперь кинетическая теория газов рассматривается в единственном месте, где вводится понятие молекулярного движения (гл. 24). Новая глава, касающаяся твердого состояния (гл. 23), объединяет материал, который ранее содержался в разных частях книги; в этой главе расширено обсуждение механических и электрических свойств с целью установить связь с курсами материаловедения. Старая, но редко используемая глава, касающаяся электрических и магнитных свойств, переставлена в другое место и переделана в главу по молекулярным взаимодействиям (гл. 21). Наиболее заметные добавления к другим главам учебника заключаются в углублении изложения квантовой теории, использовании нестационарной теории возмущений как способа унифицированного представления спектроскопии, а также во включении материала по реакциям электронного переноса (теория Маркуса). Мы также видоизменили изложение некоторых из многочисленных классических аспектов термодинамики и ее приложений.

Каждая глава теперь завершается *перечнем основных понятий* и уравнений. Мы надеемся, что это новшество будет воспринято прежде всего как помощь для обучения, а не список для механического запоминания. Все главы содержат большое число тщательно продуманных *примеров* с решениями, каждый из которых сопровождается *упражнением*. В текст включены многочисленные *пояснения*, представляющие собой краткие примеры использования понятий или уравнений. Все эти элементы учебника пронумерованы, так что их легко находить. Как всегда, в конце глав приводятся *упражнения* и более сложные *задания*. Новым в данной книге является то, что каждый раздел *упражнений* начинается с вопросов, составленных таким образом, чтобы способствовать более глубокому пониманию материала.

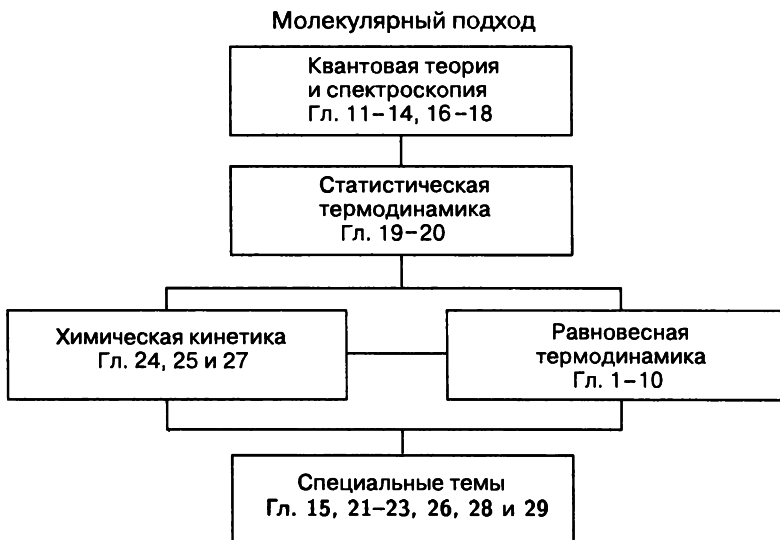
В настоящее время электронные средства составляют важную часть педагогического процесса. Данное издание тесно связано с Интернет-сайтом www.oup.com/uk/orc/bin/0198792859. На этом сайте вы найдете следующую информацию:

- Все штриховые рисунки, имеющиеся в учебнике, которые можно использовать в лекциях.
- *Живые картинки* (Living Graphs): динамические версии всех графиков, имеющихся в учебнике, которые обозначены пиктограммой «живая картинка» ()
- Интернет-адреса всех источников данных и другие ссылки.

В учебнике в подстрочных примечаниях имеются указания о полезных ссылках, представленных на Интернет-сайте. Задача Интернет-сайта состоит в том, чтобы пополнить учебник новой информацией.

Оксфорд
Хаверфорд

*П. Эткинс
Дж. де Паула*



БЛАГОДАРНОСТИ

Такая обширная книга, как эта, не могла быть написана без значительного вклада многих людей. Мы хотели бы еще раз поблагодарить сотни людей, кто способствовал изданию первых шести редакций учебного пособия. Кроме того, мы должны поблагодарить многих старых и новых наших друзей за их вклад в данное издание. Первая среди них — Валери Уолтерс из Хаверфордского колледжа, которая тщательно вычитала все гранки и сделала много ценных предложений. Наша горячая благодарность — Чарльзу Трэппу, который за несколько лет выпустил много изданий *Решбников (Solutions manuals)* и сделал много полезных замечаний. Его коллега по изданию указанных пособий Кармен Гюнта также дала нам много ценных советов. Хайдеаки Чихара, который перевел ряд изданий на японский язык, был исключительно неутомим, посылая нам замечания.

Многие люди давали нам свои советы на основании шестого издания, а другие рецензировали черновые варианты глав данного издания по мере их появления. Особенно горячо мы благодарим следующих коллег:

Уоррен Бек, Университет шт. Мичиган
Дор Бен-Амотц, Университет Пердью
Исаак Берсукер, Техасский университет в Остине
Майкл Бландамер, Лейчестерский университет
Роланд Бёмер, Майнцский университет
Эрик Борге, Питтсбургский университет
Питер Бадд, Манчестерский университет
Дэвид Кейденхед, Университет Буффало
Марк Дадман, Теннесийский университет
Роберт Данбер, Кейс уэстерн ризерв университет
Томас Энджел, Вашингтонский университет
Пауль Флетчер, Халлский университет
Дебора Гловер-Фишер, Северо-Каролинский уэслианский колледж
Джеймс Голл, Университет Западной Вирджинии
Эдвард Грант, Университет Пердью
Сьюзен Грин, Колледж Св. Олафа
Артур Халперн, Университет шт. Индиана
Юдит Ховард, Даремский университет
Томас Дж. Мерфи, Мэрилендский университет
Грехем Джексон, Кейптаунский университет

Евгений Козляк, Университет Северной Дакоты
Маттью Кубасик, Фэрфилдский университет
Барбара Лоуренс, Восточно-Иллинойский университет
Лоуренс Лор, Мичиганский университет
Питер Лайкос, Иллинойский технологический институт
Дэвид Меткалф, Вирджинский университет
Джералд Морин, Университет Бемиджи
Гарет Моррис, Манчестерский университет
Ричард Мосс, Саутгемптонский университет
Томас Мерфи, Мэрилендский университет
Дуайт Майерс, Восточный центральный университет
Брендан О'Кохлейн, Национальный ирландский университет (Голуэй)
Джон Паркер, Херриот-Уэтт университет
Двора Пераяя, Клемсон университет
Сэнфорд Сэфрон, Университет шт. Флорида
Ганс Силлеску, Майнцский университет
Кэти Сингфилд, Университет Св. Марии
Дарвин Стриплин, Дэвидсон колледж
Горан Сандхолм, Хельсинкский технологический университет
Питер Тистлетвейт, Мельбурнский университет
Александр Ван-Хук, Теннесийский университет в Ноксвилле
Майкл Вагнер, Университет Джорджа Вашингтона
Роберт Уайатт, Техасский университет в Остине
Нэнси Ксу, Олд доминион университет
Люси Зиурис, Аризонский университет

Мы хотели бы также поблагодарить двух наших издателей, «Оксфорд юниверсити пресс» и «У.Н. Фримен энд компани», за постоянную поддержку, советы и помощь. Авторам трудно представить более плодотворное сотрудничество с издателями.

БЛАГОДАРНОСТИ ОБЛАДАТЕЛЯМ АВТОРСКИХ ПРАВ

Выражаем благодарность следующим обладателям авторских прав за разрешение воспроизвести таблицы данных или использовать их частично: изд-ву «Баттерворс» (28.1, 28.2 [©1964]), проф. Дж. Г. Калверту (17.1 [©1966]), д-ру Дж. Эмсли (13.4 [©1989]), изд-ву «Чепмен энд Холл» (16.3 [©1975]), изд-ву «СиАрСи пресс» (1.4, 9.1, 10.2, 10.7, 14.3, 22.1 [©1979]), изд-ву «Довер паббликейшнс инк.» (12.2 [©1965]), изд-ву «Эльзевир сайнтифик пабблишинг компани» (22.1 [©1978]), изд-ву «Макгроу хилл бук компани» (1.4, 1.5, 2.3, 3.1, 3.7, 4.1, 13.4, 16.2, 22.2, 24.3, 24.7 [©1975], 5.2 [©1961], 25.1, 25.2 [©1965], 3.7 [©1968]), Национальному бюро стандартов (2.5, 2.6 [©1982]), д-ру Дж. Николасу (25.1, 25.2, 25.4 [©1976]), изд-ву «Оксфорд юниверсити пресс» (25.1, 25.2, 25.4 [©1975], 28.2, 28.3, 28.4 [©1974]), изд-ву «Пергамон пресс лтд» (22.3 [©1961]), изд-ву «Прентис холл инк.» (23.1, 23.3 [©1971]), изд-ву «Джон Уайли энд санс инк.» (7.1 [©1975], 21.6 [©1954], 22.25 [©1961]). Источники данных указываются в сноске к каждой таблице.

Выражаем благодарность следующим лицам и организациям за разрешения: ЯМР-спектроскопия, изд-ву «Джон Уайли энд санс инк.», проф. Х. Гюнттеру (18.7), проф. Г. Эрлиху (28.29), д-ру Дж. Эвансу (21.17), д-ру Э. Дж. Форти (28.4), д-ру М. Дж. Фостеру (иллюстрация в дополнении 12.1), проф. Х. Айбаху (28.9), проф. М. Карплусу (27.23, 27.24), проф. Д. А. Кингу (28.26), д-ру Г. Моррису (18.32, 18.46), д-ру А. Х. Нартену (21.27), изд-ву «Оксфорд юниверсити пресс» (28.4, 28.5), проф. С. Ф. Квейте (иллюстрация в дополнении 12.1), проф. М. У. Робертсу (28.8, 28.11), д-ру Х. М. Розенбергу (28.5), проф. Г. А. Соморджаи (28.14, 28.17), д-ру А. Стивенсу (23.17), проф. А. Х. Зивейлу (иллюстрация в дополнении 27.1).

ВВОДНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Наименования величин

Вещество — это особая форма материи.

Количество вещества n (часто называемое «числом молей») в образце выражается в **молях** (моль): 1 моль — это количество вещества, в котором содержится столько же атомов, молекул, ионов или других характерных частиц, сколько атомов содержится в 12 г изотопа углерод-12. Экспериментально было найдено, что это число приблизительно равно $6,02 \times 10^{23}$ (более точные величины приведены в конце ч. 3 учебника). Если число частиц в образце равно N , то количество вещества, в котором содержится такое число частиц, равно $n = N/N_A$, где N_A — **постоянная Авогадро**: $N_A = 6,02 \times 10^{23}$ моль⁻¹. Отметим, что N_A — это не просто число, а размерная величина.

Экстенсивная величина — это такая величина, которая зависит от количества вещества в образце. Примерами экстенсивных величин являются масса и объем.

Интенсивная величина — это величина, не зависящая от количества вещества в образце. Примерами интенсивных величин являются температура, плотность (масса, деленная на объем) и давление.

Мольной величиной X_m называется отношение экстенсивной величины X образца к количеству вещества в образце n : $X_m = X/n$. Мольная величина является интенсивной величиной. Примером является **мольный объем** V_m — объем образца, отнесенный к количеству вещества в образце (объем в расчете на один моль). Исключением в обозначении мольной величины символом X_m является **мольная (молярная) масса**, которая обозначается M . Молярная масса элемента представляет собой массу одного моля его атомов. Молярная масса молекулярного соединения равна массе одного моля молекул, а молярная масса ионного соединения является массой одного моля формульных единиц. **Формульная единица** — это группа ионов, соответствующая химической формуле соединения; так, формульная единица NaCl состоит из одного иона Na^+ и одного иона Cl^- . До сих пор вместо наименований «атомная масса» и «молекулярная масса» широко применяются названия *атомный вес* и *молекулярный вес* (и при этом опускаются единицы измерения), но в данном учебнике они не используются.

Молярной концентрацией («молярностью») растворенного вещества в растворе называется количество растворенного вещества, деленное на объем раствора. Молярная концентрация обычно выражается в молях на литр

(моль \cdot л $^{-1}$ или моль \cdot дм $^{-3}$; 1 л — это 1 дм 3). Раствор, в котором молярная концентрация растворенного вещества равна 1 моль \cdot л $^{-1}$, готовится растворением 1 моля данного вещества в таком количестве растворителя, чтобы получился 1 л раствора. Такой раствор обычно называют «1 молярным» раствором и обозначают 1 М. Термин **моляльность** относится к количеству растворенного вещества, деленному на массу растворителя, в котором приготовлен раствор. Ее единицу измерения обычно определяют как количество молей растворенного вещества в килограмме растворителя (моль \cdot кг $^{-1}$).

Принятые обозначения

В данном учебнике, за редкими исключениями, используются единицы системы СИ и правила ИЮПАК. Эти правила сформулированы в «зеленой книге» *Quantities, units, and symbols in physical chemistry*, Blackwell Scientific, Oxford (1993).

Уравнения нумеруются в виде (C.n), где первое число C обозначает номер главы; нумерация в квадратных скобках [C.n] используется, чтобы выделить определения, а нумерация в фигурных скобках {C.n} — чтобы указать, что переменная x должна интерпретироваться как x/x^\ominus , где x^\ominus — стандартное значение. Подстрочный индекс r возле номера уравнения указывает, что данное уравнение справедливо только для обратимого процесса. Надстрочный индекс $^\circ$ указывает, что уравнение справедливо для идеальных систем, например идеального газа или идеального раствора.

Символ p^\ominus обозначает давление 1 бар (10 5 Па), а символ b^\ominus — моляльную концентрацию 1 моль \cdot кг $^{-1}$.

При упоминании температуры символ T обозначает термодинамическую температуру (например, в шкале Кельвина), а символ θ — температуру в шкале Цельсия.

При численных расчетах предполагается, что во всех случаях, кроме указанных специально, нули в числах, подобных 10, 100, 1000 и т. д., являются значимыми (т. е. эти данные интерпретируются как 10., 100., 1000. и т. д.).

Часть 1

Равновесная термодинамика

В части 1 изложены представления, которые требуются для обсуждения равновесий в химии. Равновесное состояние достигается как при физических превращениях (например, плавление, испарение), так и при химических (в том числе электрохимических) процессах. Анализ процессов ведется с использованием основных понятий термодинамики, важнейшие из которых — энтальпия и энтропия. Мы увидим, что состояние равновесия и направление самопроизвольных процессов можно описать единообразно с помощью химических потенциалов веществ. В части 1 рассматриваются макроскопические свойства материи, в части 2 будет показано, как они связаны с поведением отдельных атомов.

В этой главе излагаются свойства газов, к которым придется постоянно обращаться в последующих главах книги. Начнем с идеализированного описания газа — идеального газа; затем покажем, как его уравнение состояния может быть получено экспериментальным путем. Мы узнаем, в чем состоит различие между свойствами идеальных и реальных газов и как с помощью уравнения состояния можно описать свойства последних.

Простейшим состоянием материи является **газ**; это такое состояние вещества, при котором оно полностью занимает предоставленный ему объем. Первоначально рассмотрим только чистые газы, а затем увидим, что те же самые принципы и подходы применимы и к смеси газов.

Идеальный газ

Газ удобнее всего рассматривать как совокупность молекул (атомов), находящихся в непрерывном хаотическом движении, скорость которого возрастает при повышении температуры. Газ отличается от жидкости тем, что, за исключением моментов столкновений, молекулы газа удалены друг от друга, и силы межмолекулярных взаимодействий практически не влияют на траектории их движения.

1.1. Состояния газов

Состояние вещества определяется его физическими свойствами, так что два образца, имеющие одинаковые свойства, находятся в одинаковом состоянии. Например, состояние чистого газа можно считать определенным, если заданы его объем V , количество вещества (число молей) n , давление p и температура T . Однако экспериментально было установлено, что на самом деле достаточно фиксировать только три из этих величин, тогда четвертая однозначно определяется. Таким образом, экспериментально доказано, что для каждого вещества существует **уравнение состояния**, т. е. уравнение, связывающее эти четыре величины.

В общем виде уравнение состояния можно написать следующим образом:

$$p = f(T, V, n). \quad (1.1)$$

Таблица 1.1. Единицы давления

Название	Обозначение	Значение
Паскаль	1 Па	$1 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$, $1 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{с}^{-2}$
Бар	1 бар	10^5 Па
Атмосфера	1 атм	$101\,325 \text{ Па}$
Торр	1 торр	$(101\,325/760) \text{ Па} = 133.322 \dots \text{ Па}$
Миллиметр ртутного столба	1 мм рт. ст.	$133.322 \dots \text{ Па}$
Фунт на квадратный дюйм		$6.894\,757 \dots \text{ кПа}$

Согласно формуле (1.1), если известны значения n , T и V для некоторого газа, то его давление определяется однозначно. Каждое вещество описывается собственным уравнением состояния, но его конкретная форма известна только в нескольких специальных случаях. Один из наиболее важных случаев — уравнение состояния **идеального газа**, которое записывается так:

$$p = \frac{nRT}{V}, \quad (1.2)$$

где R — постоянная величина. Большая часть этой главы посвящена происхождению и применениям этого уравнения состояния.

а) Давление

Давление определяется как отношение силы, действующей на некоторый участок поверхности, к площади этого участка. Чем больше эта сила, тем больше давление. В газе давление возникает вследствие непрерывных соударений молекул газа со стенками сосуда. Удары столь многочисленны, что они оказывают постоянное эффективное воздействие на стенки сосуда, которое можно рассматривать как постоянное давление.

В системе СИ (SI) единица давления, *паскаль* (Па), определяется как 1 ньютон на 1 квадратный метр:

$$1 \text{ Па} = 1 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2} \quad [1.3a]$$

или через основные единицы

$$1 \text{ Па} = 1 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{с}^{-2}. \quad [1.3b]$$

Кроме этого, широко используют некоторые внесистемные единицы, приведенные в табл. 1.1. Давление 10^5 Па (1 бар) принято за **стандартное давление** (к нему относятся стандартные термодинамические функции); в дальнейшем мы обозначаем его как p^\ominus .

Пример 1.1. Расчет давления.

Предположим, что Исаак Ньютон весил 65 кг. Рассчитайте давление, которое он оказывал на поверхность, будучи обутым в а) ботинки, общая площадь подошв которых составляла 250 см^2 ; б) коньки, площадь полозьев которых равна 2.0 см^2 .

Методика решения. Давление — это сила, деленная на площадь ($p = F/A$), поэтому для того, чтобы рассчитать давление, надо оценить силу F , с которой Ньютон действовал на поверхность, а затем разделить ее на площадь поверхности A , к которой эта сила была приложена. Чтобы рассчитать силу, надо учесть (см. любой общий курс физики), что сила, с которой тело массой m действует на поверхность Земли, равна $F = mg$, где g — ускорение свободного падения $9.81 \text{ м} \cdot \text{с}^{-2}$. Напомним, что $1 \text{ Н} = 1 \text{ кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^{-2}$ и $1 \text{ Па} = 1 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$. При переводе площади в квадратные метры воспользуемся соотношением $1 \text{ см}^2 = 10^{-4} \text{ м}^2$.

Ответ. Сила тяжести, создаваемая Ньютоном, равна

$$F = (65 \text{ кг}) \times (9.81 \text{ м} \cdot \text{с}^{-2}) = 6.4 \times 10^2 \text{ Н}.$$

Сила эта одна и та же независимо от вида обуви на ногах Ньютона. Площади 250 см^2 и 2.0 см^2 равны $2.50 \times 10^{-2} \text{ м}^2$ и $2.0 \times 10^{-4} \text{ м}^2$ соответственно. Давление, которое создается в каждом случае:

$$a) \quad p = \frac{6.4 \times 10^2 \text{ Н}}{2.50 \times 10^{-2} \text{ м}^2} = 2.6 \times 10^4 \text{ Па} \text{ (26 кПа)};$$

$$b) \quad p = \frac{6.4 \times 10^2 \text{ Н}}{2.0 \times 10^{-4} \text{ м}^2} = 3.2 \times 10^6 \text{ Па} \text{ (3.2 МПа)}.$$

Примечание. Один Ньютон создает силу, большую чем 1 ньютон. Давление 26 кПа соответствует 0.26 атм, а 3.2 МПа — 31 атм.

Упражнение 1.1. Рассчитайте давление, которое оказывает на поверхность Земли тело массой 1.0 кг при нажатии на булавоочную головку, площадь поверхности которой равна $1.0 \times 10^{-2} \text{ мм}^2$.

[0.98 ГПа, 9.7×10^3 атм]

Если два газа находятся в сосудах, разделенных подвижной перегородкой (рис. 1.1), то газ, имеющий большее давление, будет стремиться сжать газ (уменьшить его объем) с меньшим давлением. При этом давление первого газа в процессе расширения будет уменьшаться, а давление второго — расти в результате сжатия. В какой-то момент времени давления газов станут равными, и смещение перегородки прекратится. Равенство давлений с обеих сторон подвижной перегородки («поршня») представляет собой условие **механического равновесия** двух газов. Давление, таким образом, может служить показателем достижения равновесия между газами, разделенными подвижной перегородкой.

б) Измерение давления

Давление, создаваемое воздушной атмосферой, измеряют **барометром**. Первоначально барометр (изобретенный Торричелли, студентом Галилея) представлял собой перевернутую и запаянную с одного конца трубку со ртутью. Когда столбик ртути приходит в состояние равновесия с атмосферой, давление в его основании становится равным атмосферному давлению. Отсюда следует, что высота столба ртути пропорциональна внешнему давлению.

Пример 1.2. Расчет давления, создаваемого столбом жидкости.

Выведите уравнение для расчета давления, создаваемого столбом жидкости высотой h , если плотность жидкости равна ρ .



Рис. 1.1. Области высокого и низкого давления разделены подвижной перегородкой, которая может перемещаться вправо или влево (а) и (в). В случае, когда оба давления одинаковы, поршень покоится (б). Это пример механического равновесия двух систем.

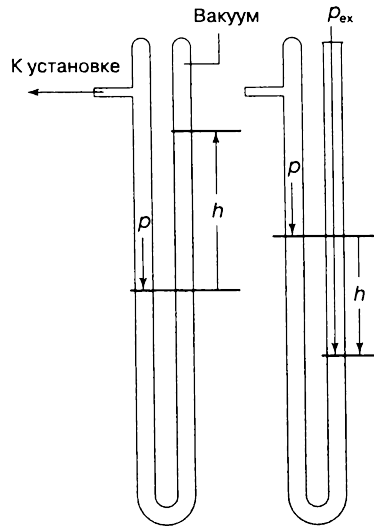


Рис. 1.2. Два варианта манометров, которые используются для измерения давления газа. (а) — Разность уровней жидкости в коленях запаянной трубки прямо пропорциональна давлению газа: $p = \rho gh$, где ρ — плотность жидкости; (б) — разность уровней манометрической жидкости в манометре с одним незапаянным концом пропорциональна разности давлений, создаваемых газом и атмосферой. В приведенном примере давление газа меньше атмосферного.

Методика решения. Как и в примере 1.1, $p = F/A$ и $F = mg$, поэтому нам необходимо знать массу столба жидкости. Чтобы найти ее, надо умножить плотность ρ на объем жидкости V . Итак, прежде всего необходимо рассчитать объем цилиндрического столба жидкости.

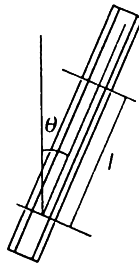
Ответ. Пусть площадь поперечного сечения столба жидкости равна A , тогда ее объем составляет Ah , а масса $m = \rho Ah$. Сила, с которой эта масса давит на основание, равна

$$F = mg = \rho Ahg.$$

Следовательно, давление в основании столба составит

$$p = \frac{F}{A} = \frac{\rho Ahg}{A} = \rho gh.$$

Примечание. Обратите внимание, что давление не зависит от объема и площади поперечного сечения столба жидкости. При увеличении площади масса жидкости возрастает, но давление не изменяется, так как возросшая сила действует на большую поверхность, и в итоге два эффекта компенсируют друг друга.



1

Упражнение 1.2. Получите выражение для расчета давления столба жидкости высотой l , наклоненного под углом θ к вертикали (1).

$$[p = \rho g l \cos \theta]$$

Давление газа внутри сосуда измеряется **манометром** (рис. 1.2). В самом простом варианте манометр представляет собой U-образную трубку, заполненную нелетучей жидкостью (например, силиконовым маслом). Давление p газа уравнивается давлением, создаваемым столбом жидкости. Последнее складывается из гидростатического давления, равного $\rho g h$ при высоте столба жидкости h (см. пример 1.2), и внешнего давления p_{ex} , если один из концов трубки не запаян:

$$p = p_{\text{ex}} + \rho g h. \quad (1.3)$$

Таким образом, создаваемое газом давление можно определить, измеряя высоту столба жидкости и зная внешнее давление. При пониженных давлениях приходится прибегать к более сложной технике. Разработаны также методы, при использовании которых нет необходимости учитывать давление паров манометрической жидкости. В основу их положена регистрация деформаций диафрагмы (мембраны), которую осуществляют механическими или электрическими методами, либо измерение чувствительных к изменению давления электрических параметров.

в) Температура

Представление о существовании температуры проистекает из опытных наблюдений за изменениями физического состояния (в частности, изменением объема), которые происходят при соприкосновении двух объектов (например, когда раскаленный докрасна металл бросают в воду). Позднее (разд. 2.1) будет показано, что изменение состояния можно интерпретировать как результат передачи энергии в виде теплоты от одного объекта к другому. **Температура** T — это свойство, которое указывает направление потока передаваемой энергии через теплопроводящую твердую поверхность. Если при

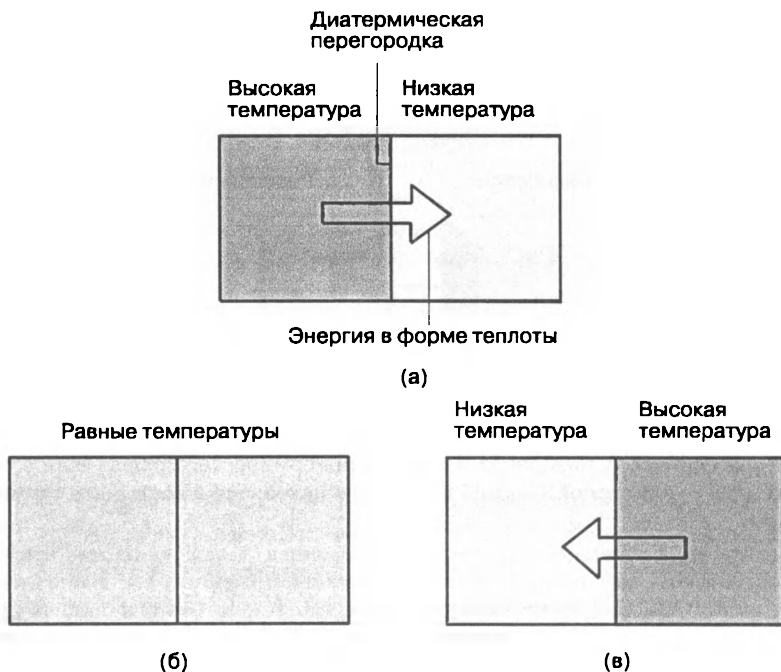


Рис. 1.3. Поток энергии в форме теплоты из области системы с более высокой температурой в область с меньшей температурой при их контакте через диатермическую оболочку (а), (в). Если температуры обеих областей одинаковы, перенос энергии в форме теплоты отсутствует даже в случае, когда граница раздела является диатермической (б). Последнее условие соответствует термическому равновесию двух областей.

непосредственном контакте двух тел энергия передается от А к В, то говорят, что А имеет более высокую температуру по сравнению с В (рис. 1.3).

В дальнейшем мы будем различать два типа границ, которые могут разделять объекты. Граница называется **диатермической**, если наблюдается изменение состояния при контакте двух тел, имеющих различную температуру (приставка *dia* по-гречески означает *через, сквозь*). Диатермические стенки имеет, например, металлический сосуд. Граница называется **адиабатической**, если при соприкосновении двух объектов не происходит никаких изменений в их состоянии, даже если эти тела имеют разную температуру.

Температура — это свойство, которое указывает, будут ли находиться в состоянии «термического равновесия» два объекта, разделенные диатермической границей. Считают, что между телами А и В установилось **термическое равновесие**, если при их контакте через диатермическую границу не происходит никаких изменений в состоянии обоих тел. Предположим, что А (пусть это будет кусок железа) находится в состоянии термического равновесия с В (куском меди), а В, в свою очередь, находится в равновесии с С (стаканом воды). То-

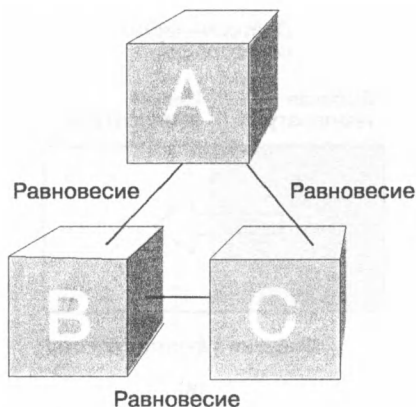


Рис. 1.4. Экспериментальный факт, положенный в основу нулевого закона термодинамики: если система А находится в состоянии термического равновесия с системой В, а система В — с системой С, то С и А также находятся в состоянии термического равновесия.

гда, и это было подтверждено опытным путем, А и С также будут находиться в состоянии термического равновесия, если их ввести в соприкосновение друг с другом (рис. 1.4). Обобщением этих наблюдений стал **нулевой закон термодинамики**:

Если А находится в термическом равновесии с В, а В — в термическом равновесии с С, то С также находится в состоянии термического равновесия с А.

Фактически, нулевой закон вводит понятие температуры и обосновывает использование **термометров** — приборов для ее измерения. Предположим, что В — стеклянный капилляр, содержащий жидкость, подобную ртути, которая сильно расширяется при нагревании. При термическом контакте А с В столбик ртути будет иметь определенную высоту. Если при термическом контакте В с некоторым объектом С высота столбика ртути останется прежней, то, в соответствии с нулевым законом термодинамики, можно предсказать отсутствие каких-либо изменений состояний А и С при их непосредственном контакте. Более того, положение столбика ртути целесообразно использовать в качестве меры температуры А и С.

На заре термометрии (и до сих пор в лабораторной практике) температуру соотносили с высотой столба жидкости, а разницу положений этой жидкости при контакте с тающим льдом и кипящей водой, деленную на 100, называли «градусом»: нижней точке при этом приписывали нулевое значение. Именно таким образом определяется **шкала температур Цельсия**. В этой книге температура в шкале Цельсия будет обозначаться θ и выражаться в *градусах Цельсия* ($^{\circ}\text{C}$). Поскольку разные жидкости расширяются в разной степени и не всегда равномерно в исследуемом интервале температур, термометры, изготовленные из разных материалов, показывают разную высоту столба жидкости

для одной и той же температуры в промежутке от 0 до 100 °С. Однако, если в качестве измеряемого параметра выбрать давление газа, то можно сконструировать **температурную шкалу идеального газа**, которая не зависит от природы рабочего тела термометра. Шкала идеального газа оказалась идентичной **термодинамической шкале температур**, о которой пойдет речь в разд. 4.2в. В дальнейшем будет использоваться только последнее название. В термодинамической шкале для обозначения температуры используется символ T и температура выражается в кельвинах (К). Две шкалы температур — термодинамическая и Цельсия — связаны между собой точным соотношением

$$T/\text{K} = \theta/^\circ\text{C} + 273.15.$$

Это соотношение можно рассматривать как рабочее определение шкалы Цельсия через более фундаментальную шкалу Кельвина.

Пояснение 1.1. Чтобы выразить 25.00 °С в кельвинах, напишем

$$T/\text{K} = 25.00\ ^\circ\text{C}/^\circ\text{C} + 273.15 = 25.00 + 273.15 = 298.15.$$

Обратите внимание, как в данном случае размерные единицы превращаются в безразмерные. Этот прием называют «численным расчетом», при котором физическая величина (например, температура) представляет собой произведение численного значения (25.00) и единицы измерения (1 °С). Умножение обеих частей полученного выражения на единицу К дает $T = 298.15\ \text{K}$.

1.2. Газовые законы

Уравнение состояния при низких давлениях было получено путем комбинирования ряда эмпирических законов. Эти законы приведены ниже, и показано, как при их объединении получается единое уравнение состояния в форме $pV = nRT$.

а) Частные газовые законы

Роберт Бойль, развивая идеи Джона Таунли, показал в 1661 г., что, в пределах точности эксперимента, давление и объем при фиксированных количествах газа и постоянной температуре связаны между собой соотношением

$$pV = \text{const}. \quad (1.6)^\circ$$

Это соотношение известно как **закон Бойля**. Таким образом, при постоянной температуре давление газа обратно пропорционально занимаемому им объему; соответственно, занимаемый объем обратно пропорционален давлению:

$$p \propto \frac{1}{V}, \quad V \propto \frac{1}{p}. \quad (1.7)^\circ$$

Изменение давления некоторого количества газа при изменении его объема изображено на рис. 1.5. Каждая кривая на графике соответствует определенной температуре и поэтому называется **изотермой**. Согласно закону Бойля,

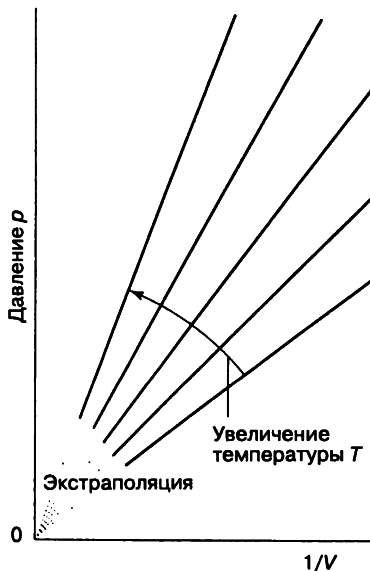
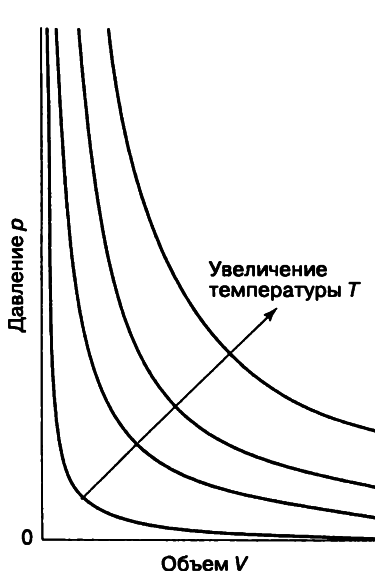


Рис. 1.5. Зависимость давления от объема для фиксированного количества идеального газа при различных температурах. Изображенные гиперболы ($pV = \text{const}$) называются изотермами.



Рис. 1.6. Линеаризация изотермы при построении графика в координатах давление — обратный объем ($1/V$) при постоянной температуре.

изотермы имеют гиперболическую форму¹⁾. Альтернативный вариант — график зависимости давления от обратного объема — приведен на рис. 1.6.

Более поздние эксперименты показали, что закон Бойля справедлив только при небольших давлениях, причем реальные газы подчиняются ему в области очень низких давлений (т. е. при $p \rightarrow 0$). Таким образом, закон Бойля представляет собой пример **предельного закона**, т. е. закона, который точно выполняется только в предельных условиях, в данном случае при $p \rightarrow 0$. Номера уравнений, которые справедливы при переходе к этому пределу, мы будем в дальнейшем отмечать значком $^\circ$, как в уравнении (1.6) $^\circ$.

С точки зрения молекулярно-кинетической теории газов, закон Бойля объясняется следующим образом: если газ сжать до половины объема, то число ударов молекул о стенки за тот же промежуток времени, что и прежде, возрастет вдвое. В результате усредненная сила, действующая на стенки сосуда, увеличится вдвое. Таким образом, при уменьшении объема вдвое давление возрастет во столько же раз, а произведение $p \times V$ останется постоянным. Причина, по которой закон Бойля применим ко всем газам независимо от их природы (при низком давлении), заключается в том, что при низких давлениях

¹⁾ Гипербола — кривая, выражающая зависимость y от x при $xy = \text{const}$.

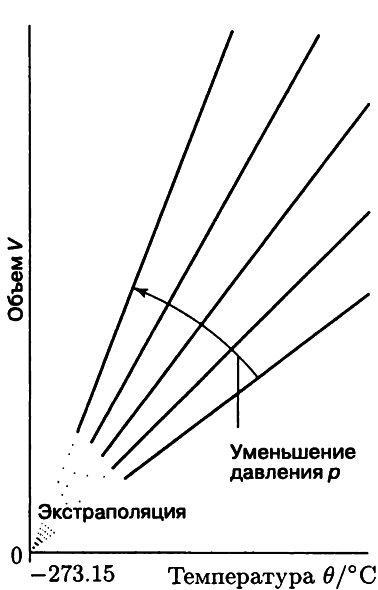


Рис. 1.7. Зависимость объема фиксированного количества газа от температуры при различных давлениях. Обратите внимание, что все линии сходятся в точке нулевого объема при -273.15°C .

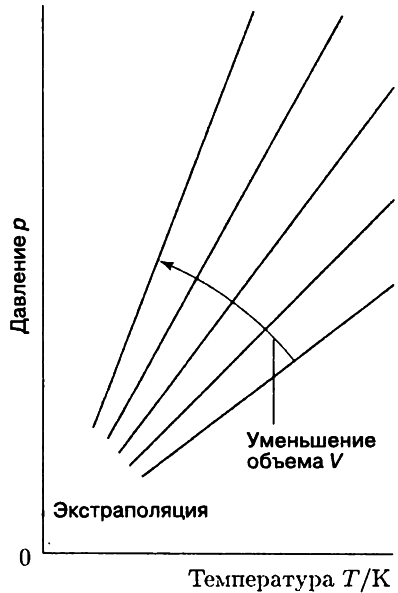


Рис. 1.8. Линейная зависимость давления от температуры; нулевые значения давления достигаются при экстраполяции прямых к $T = 0$ (-273.15°C).

молекулы газа настолько удалены друг от друга, что в среднем на их траектории движения не оказывают влияния другие молекулы.

Французский ученый Жак Шарль установил другое важное свойство газов. Он исследовал влияние температуры на объем образца при фиксированном давлении и обнаружил, что при небольших давлениях объем линейно возрастает при увеличении температуры независимо от природы газа. Результаты своих опытов Шарль обобщил в виде уравнения

$$V = \text{const} \times (\theta + 273.15^\circ\text{C}) \quad (\text{при постоянном давлении}). \quad (1.8)^\circ$$

(Напомним, что θ используется для обозначения температуры в шкале Цельсия.) Графики, изображающие линейную зависимость объема от температуры, приведены на рис. 1.7. Указанные линии представляют собой **изобары**, т. е. линии, показывающие изменение свойств при постоянном давлении.

Из уравнения (1.8)^o следует, что объем любого газа достигает нулевого значения при $\theta = -273.15^\circ\text{C}$; следовательно, -273.15°C является естественным нулем фундаментальной шкалы температур. Как уже указывалось, шкала, в которой 0 соответствует -273.15°C , эквивалентна термодинамической шкале температур Кельвина, поэтому **закон Шарля** (известный также как **закон**

Гей-Люссака) можно написать в виде

$$V = \text{const} \times T \quad (\text{при постоянном давлении}). \quad (1.9)^\circ$$

Альтернативная формулировка закона Шарля устанавливает связь между давлением и температурой при постоянном объеме:

$$p = \text{const} \times T \quad (\text{при постоянном объеме}). \quad (1.10)^\circ$$

Согласно этой версии закона, давление газа падает до нуля при достижении нулевой температуры (рис. 1.8).

На молекулярном уровне закон Шарля можно объяснить следующим образом. Повышение температуры приводит к увеличению средней скорости движения молекул, так что частота соударений частиц со стенками сосуда возрастает. Следовательно, они оказывают большее воздействие на внутреннюю поверхность сосуда, т. е. давление увеличивается.

В заключение отметим, что, согласно экспериментальным данным, при фиксированных давлении и температуре мольный объем газа $V_m = V/n$ (объем, занимаемый 1 молем) приблизительно один и тот же для всех газов независимо от их природы. Таким образом, объем газа пропорционален числу присутствующих в нем молекул (в молях), причем коэффициент пропорциональности не зависит от типа молекул:

$$V = \text{const} \times n \quad (\text{при постоянных давлении и температуре}). \quad (1.11)^\circ$$

Этот вывод представляет собой современную формулировку принципа Авогадро, согласно которому равные объемы газов при одинаковых давлении и температуре содержат одно и то же количество молекул.

б) Объединенный газовый закон

Результаты экспериментальных наблюдений, обобщенные в виде равенств (1.6–1.11), можно объединить в одно выражение:

$$pV = \text{const} \times nT.$$

Это выражение согласуется с законом Бойля ($pV = \text{const}$) при постоянных n и T , с обеими формами закона Шарля ($p \propto T$, $V \propto T$) при неизменных n и V (или p), а также с принципом Авогадро ($V \propto n$) при постоянных p и T . Коэффициент пропорциональности, как было показано экспериментально, одинаков для всех газов, его обозначают R и называют **универсальной газовой постоянной**. Окончательное выражение

$$pV = nRT \quad (1.12)^\circ$$

называется **уравнением состояния идеального газа**. Это выражение можно рассматривать в качестве приближенного уравнения состояния любого газа. При давлении, близком к нулю, оно становится точным. Газ, который подчиняется уравнению (1.12) при любых условиях, называется **идеальным газом**. **Реальный газ** — это газ, который ведет себя подобно идеальному при низких давлениях, т. е. описывается уравнением (1.12) при $p \rightarrow 0$. Универсальную газовую постоянную R можно определить, оценивая величину отношения

Таблица 1.2. Универсальная газовая постоянная в разных системах единиц

R
8.314 47 Дж · К ⁻¹ · моль ⁻¹
8.205 74 · 10 ⁻² л · атм · К ⁻¹ · моль ⁻¹
8.314 47 · 10 ⁻² л · бар · К ⁻¹ · моль ⁻¹
8.314 47 Па · м ³ · К ⁻¹ · моль ⁻¹
62.364 л · торр · К ⁻¹ · моль ⁻¹
1.987 21 кал · К ⁻¹ · моль ⁻¹

$R = pV/nT$ для газов при давлениях, близких к нулю, чтобы гарантировать, что газ ведет себя как идеальный. Более точное значение этой постоянной дают результаты измерения скорости звука в разреженных газах с последующей экстраполяцией измеренных значений к нулевым давлениям. Значения R в разных системах единиц приведены в табл. 1.2.

На рис. 1.9 графически представлена зависимость давления от объема и термодинамической температуры для фиксированного количества идеального газа согласно уравнению (1.12). Допустимым состояниям идеального газа соответствуют только точки изображенной поверхности: газ не может существовать при условиях, не удовлетворяющих ее уравнению (т. е. вне данной поверхности). Графики, представленные на рис. 1.5 и 1.7, соответствуют сечениям этой поверхности (см. также рис. 1.10).

Уравнение состояния идеального газа имеет большое значение в физической химии, так как используется при выводе многих соотношений, применяемых в термодинамике. Помимо этого, оно важно и с практической точки зрения, так как позволяет рассчитывать параметры газа при варьировании условий. Например, мольный объем идеального газа при условиях, называемых **стандартными температурой и давлением окружения** (standard ambient temperature and pressure — SATP), которые составляют 298.15 К и 1 бар (т. е. точно 10⁵ Па), легко рассчитать из равенства $V_m = RT/p$; в результате получается 24.789 л · моль⁻¹. Если использовать ранее принятые **стандартные температуру и давление** (standard temperature and pressure — STP), равные 0 °С и 1 атм, то получим для мольного объема идеального газа значение 22.414 л · моль⁻¹.

Уравнение состояния идеального газа можно преобразовать так, чтобы использовать его для определения изменения состояния заданного количества газа при варьировании всех трех переменных — температуры, давления и объема. Для этого напишем уравнение (1.12) для начальных и конечных условий:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = nR, \quad \frac{p_2 V_2}{T_2} = nR.$$

Так как n (в рассматриваемом случае) и R — постоянные, то

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}. \quad (1.13)^\circ$$

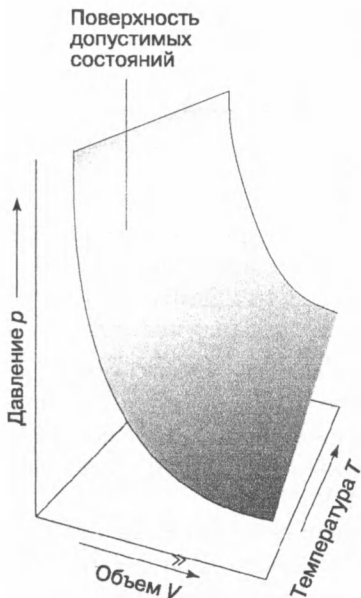


Рис. 1.9. Участок p, V, T -поверхности, описывающий состояние фиксированного количества идеального газа. Только точки на этой поверхности соответствуют возможным состояниям газа.

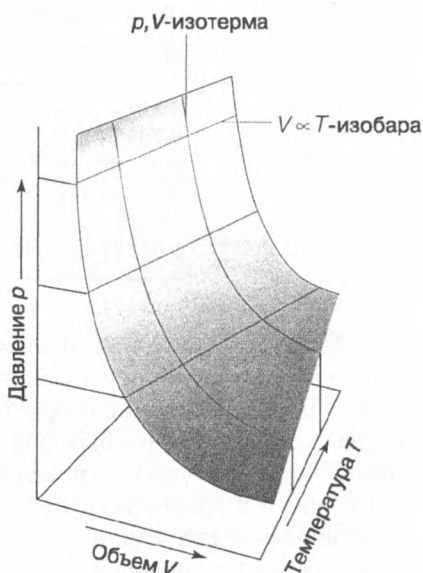


Рис. 1.10. Сечения поверхности (рис. 1.9) соответствуют изотермам ($T = \text{const}$), изображенным на рис. 1.5, и изобарам, представленным на рис. 1.7.

Это соотношение иногда называют **объединенным газовым уравнением**. Среди многочисленных приложений уравнения (1.13) отметим его использование для анализа процессов, происходящих в атмосфере и связанных с погодой (см. пример в дополнении 1.1)

Пример 1.3. Использование уравнения состояния идеального газа.

В некотором промышленном процессе азот нагревают до 500 К в сосуде постоянного объема. Рассчитайте давление газа в сосуде, если известно, что при том же объеме и температуре 300 К давление равно 100 атм. Газ считать идеальным.

Методика решения. Общая сводка известных и недостающих данных приведена на схеме (2). Из общих соображений ясно, что при повышении температуры давление будет возрастать. Более того, поскольку давление пропорционально температуре, возрастать оно будет пропорционально T_2/T_1 , где T_1 — начальная температура, а T_2 — конечная.

Ответ. Исключение объема (так как $V_1 = V_2$) из обеих частей равенства (1.13) приводит к выражению

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2},$$

которое можно преобразовать к виду

$$p_2 = \frac{T_2}{T_1} \times p_1.$$

	n	p	V	T
Начальное состояние	Одно и то же	100	Один и тот же	300
Конечное состояние	Одно и то же	?	Один и тот же	500

2

Подстановка данных из условия задачи дает

$$p_2 = \frac{500 \text{ K}}{300 \text{ K}} \times (100 \text{ атм}) = 167 \text{ атм}$$

Примечание. Экспериментально показано, что при заданных условиях давление равно 183 атм, так что предположение об идеальности газа привело к десятипроцентной ошибке в оценке величины давления.

Упражнение 1.3. Как изменится температура того же самого образца, если давление увеличить до 300 атм?

[900 К]

Дополнение 1.1. Газовые законы и погода

Самый большой образец газа, доступный для изучения, — это атмосфера, смесь газов, состав которой приведен ниже в таблице. Этот состав поддерживается приблизительно постоянным вследствие диффузии и конвекции (ветры с локальными турбулентными потоками называют вихрями), но давление и температура изменяются в зависимости от высоты и локальных условий, особенно в тропосфере (в «сфере изменений»), простирающейся до высоты 11 км.

Состав сухого воздуха на уровне моря

Компонент	Содержание компонентов, %	
	по объему	по массе
Азот N ₂	78.08	75.53
Кислород O ₂	20.95	23.14
Аргон Ar	0.93	1.28
Диоксид углерода CO ₂	0.031	0.047
Водород H ₂	$5.0 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$
Неон Ne	$1.8 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$
Гелий He	$5.2 \cdot 10^{-4}$	$7.2 \cdot 10^{-5}$
Метан CH ₄	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$
Криптон Kr	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$3.2 \cdot 10^{-4}$
Моноксид азота NO	$5.0 \cdot 10^{-5}$	$1.7 \cdot 10^{-6}$
Ксенон Xe	$8.7 \cdot 10^{-6}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$
Озон O ₃ : лето	$7.0 \cdot 10^{-6}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$
зима	$2.0 \cdot 10^{-6}$	$3.3 \cdot 10^{-6}$

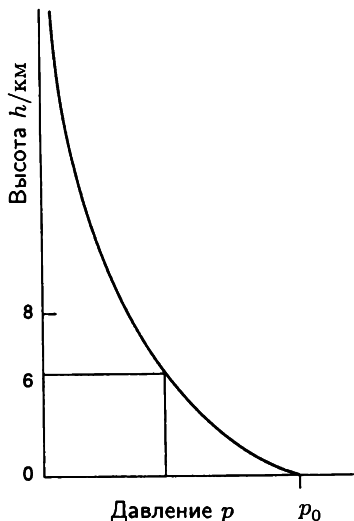


Рис. Д1.1. Изменение атмосферного давления с высотой над уровнем моря согласно барометрической формуле с учетом изменения температуры с высотой.

Давление и температура изменяются по мере удаления от поверхности Земли. Средняя температура тропосферы составляет 15°C на уровне моря, но падает до -57°C в верхних слоях (вблизи границы 11-километровой зоны). Эта разница кажется не столь большой, если использовать шкалу Кельвина; тогда температура изменяется от 288 до 216 К и в среднем составляет 268 К. Если предположить, что температура тропосферы постоянна и равна некоторой средней величине, то изменение давления с высотой h можно описать с помощью *барометрической формулы*:

$$p = p_0 e^{-h/H}.$$

Здесь p_0 — давление на уровне моря, H — постоянная величина, равная приблизительно 8 км. Более точно, $H = RT/Mg$, где M — средняя молярная масса воздуха, T — температура. Барометрическая формула вполне удовлетворительно описывает экспериментально наблюдаемое распределение давления (рис. Д1.1). Согласно этой формуле, давление воздуха и его плотность уменьшаются вдвое при $h = H \ln 2$, т. е. на высоте 6 км.

Локальные изменения давления, температуры и состава воздуха в тропосфере определяют «погоду». Небольшие области воздушных масс называют *парселями*. Отметим, что парсел теплого воздуха имеет меньшую плотность по сравнению с таким же парселом холодного воздуха. При перемещении в верхние слои атмосферы он претерпевает адиабатическое расширение (т. е. без теплообмена с окружением), в результате чего воздушная масса охлаждается. Холодный воздух не может поглотить такое же количество водяных паров, как теплый, и поэтому образуются тучи. Таким образом, облачность можно ассоциировать с восходящими воздушными потоками, а ясное небо — с нисходящими.

Перемещение воздушных масс в верхних слоях может привести к накоплению молекул в одних областях и их потере — в других. В первом случае

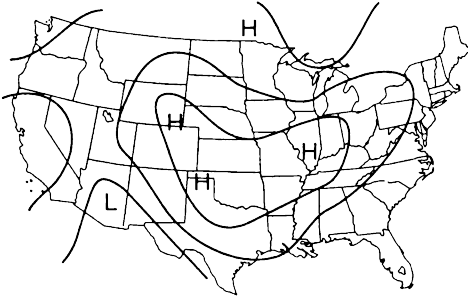


Рис. Д1.2. Типичная карта погоды (США, 1 января 2000 г.).

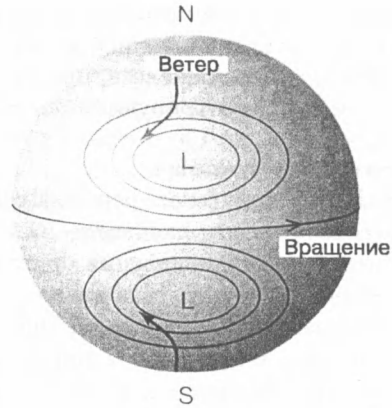


Рис. Д1.3. Поток воздуха (ветры) вокруг областей высокого и низкого давления в Северном и Южном полушариях

это приводит к формированию областей высокого давления (антициклонов), во втором — низкого давления (циклонов)). Эти области отмечаются на карте погоды буквами Н (high — высокий) и L (low — низкий) (рис. Д1.2). На карту также наносятся линии постоянного давления — *изобары*, различающиеся на 4 мбар (400 Па, приблизительно 3 мм рт. ст.). Ограниченные изобарами области высокого и низкого давления называют *ребрами* и *впадинами* соответственно.

В метеорологии крупномасштабные вертикальные перемещения воздушных масс называются *конвекцией*. Разница в давлениях на одних и тех же горизонтальных уровнях приводит к появлению потоков воздуха, называемых *ветрами*. Так как наша планета вращается с запада на восток, ветры отклоняются вправо в Северном полушарии и влево — в Южном. Воздушные массы перемещаются почти параллельно изобарам, в Северном полушарии области низкого давления смещены влево, так что ветры дуют с северо-востока на юго-запад, а в Южном — смещены вправо, и ветры дуют с юго-востока на северо-запад. Вблизи поверхности, где скорость ветра меньше, воздушные потоки имеют тенденцию перемещаться перпендикулярно изобарам из области высокого давления в направлении его уменьшения. Это приводит к образованию спиральных потоков воздуха, направленных против часовой стрелки из области высокого давления в Северном полушарии и в область низкого давления по часовой стрелке в Южном полушарии (рис. Д1.3).

Воздушные массы, уходящие из областей высокого давления, возвращаются обратно в потоке опускающегося воздуха. Как уже упоминалось, нисходящие потоки воздуха ассоциируются с ясным небом. По мере снижения воздух нагревается в результате сжатия, поэтому области высокого давления также ассоциируются с повышенной температурой. Зимой холодный приземный слой воздуха не дает опускающемуся воздуху дойти до земной поверхности, в результате возникает так называемая *температурная инверсия*, когда слой

теплого воздуха располагается над слоем холодного воздуха. Из-за географических условий прохладный воздух может как бы попадать в ловушку, как, например, в Лос-Анжелесе, при этом фотохимические загрязнители, вызывающие *смог*, концентрируются под теплым слоем воздуха.

Вопросы для обсуждения

1. Барометрическая формула связывает давление газа молярной массы M на высоте h с его давлением p_0 на уровне моря. Выведите это выражение, считая, что изменение давления dp при бесконечно малом изменении высоты dh , на которой плотность газа равна ρ , составляет $dp = -\rho g dh$. При выводе учтите, что ρ зависит от давления. Оцените разницу в давлениях между нижней и верхней частями (а) лабораторного сосуда высотой 15 см и (б) здания высотой 411,5 м. Изменением температуры можно пренебречь.

2. Количество озона — газа, который присутствует в атмосфере в следовых количествах и играет важную роль в экранировании поверхности Земли от вредного ультрафиолетового излучения, — обычно выражают в *единицах Добсона*. Единица Добсона соответствует высоте (в тысячах сантиметров) столба газа, который получился бы, если бы озон был собран в чистом виде при давлении 1 атм и температуре 0°C . Какое количество озона (в молях) находится в столбе атмосферного воздуха с площадью основания $1,00\text{ дм}^2$, если его содержание равно 250 единиц Добсона (величина, обычная для средних широт)? В области антарктической озоновой дыры содержание газа падает ниже 100 единиц Добсона; какое количество озона содержится в воздушном столбе с площадью основания $1,00\text{ дм}^2$ в этом случае? Наибольшее количество озона в атмосфере находится между высотами 10 и 50 км над уровнем моря. Если принять, что в этой области атмосферы озон распределен равномерно, какой средней концентрации соответствуют (а) 250 единиц Добсона, (б) 100 единиц Добсона?

Дополнительная литература

S. K. Lower, Thermal physics (and some chemistry) of the atmosphere. *J. Chem. Educ.* 75, 837 (1998).

R. P. Wayne, *Chemistry of atmospheres, an introduction to the chemistry of the atmospheres of earth, the planets, and their satellites*. Oxford University Press (2000).

в) Смеси газов

Один из вопросов, на который нам надо найти ответ, обсуждая смеси газов, — каков вклад каждого компонента газа в общее давление, создаваемое смесью веществ. В XIX в. Джон Дальтон проводил наблюдения, которые позволили ответить на этот вопрос; результаты их сформулированы в виде **закона Дальтона**:

Давление, создаваемое смесью идеальных газов, равно сумме парциальных давлений этих газов.

Парциальное давление идеального газа — давление, которое создавал бы данный газ в отсутствие других газов в сосуде. Так, если определенное количество N_2 создает в сосуде давление 25 кПа, а некоторое количество N_2 , помещенного в тот же сосуд при той же температуре, создает давление 80 кПа, то при смешении этих количеств азота и водорода в указанном сосуде общее давление будет равно сумме парциальных давлений, т. е. 105 кПа (при условии, что азот, водород и их смесь — идеальные газы). В общем случае, если парциальное давление идеального газа А равно p_A , газа В — p_B и т. д., то общее давление, создаваемое смесью газов в том же сосуде при той же температуре, равно

$$p = p_A + p_B + \dots \quad (1.14)^\circ$$

Здесь для каждого J-го газа

$$p_J = \frac{n_J RT}{V}. \quad (1.15)^\circ$$

Пример 1.4. Использование закона Дальтона.

Сосуд объемом 10.0 л содержит 1.00 моль N_2 и 3.00 моля H_2 при 298 К. Рассчитайте общее давление в сосуде (в атм), если каждый компонент смеси ведет себя как идеальный газ.

Методика решения. Согласно уравнениям (1.14) и (1.15), общее давление, создаваемое двумя газами А и В в сосуде, равно

$$p = p_A + p_B = (n_A + n_B) \frac{RT}{V}.$$

Чтобы выразить результат в атмосферах, используем значение $R = 8.206 \times 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Ответ. При указанных условиях

$$p = \frac{(1.00 \text{ моль} + 3.00 \text{ моля}) \times (8.206 \times 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}) \times (298 \text{ К})}{10.0 \text{ л}} \\ = 9.78 \text{ атм.}$$

Упражнение 1.4. Рассчитайте общее давление, если к исходной смеси (см. пример 1.4) добавлены 1.00 моль N_2 и 2.00 моля O_2 при 298 К.

[17.1 атм]

г) Молярные доли и парциальные давления

Чтобы продвинуться на шаг вперед к обсуждению свойств реальных газов, введем представление о молярной доле каждого J-го компонента смеси. **Молярная доля** x_J — это количество J-го вещества, выраженное как его доля от общего количества молекул n в образце:

$$x_J = \frac{n_J}{n}, \quad n = n_A + n_B + \dots \quad (1.16)$$

Если молекулы J-го вещества отсутствуют в смеси, то $x_J = 0$; когда присутствует только J-е вещество, $x_J = 1$. Смесь 1.0 моля N_2 и 3.0 молей H_2 (всего

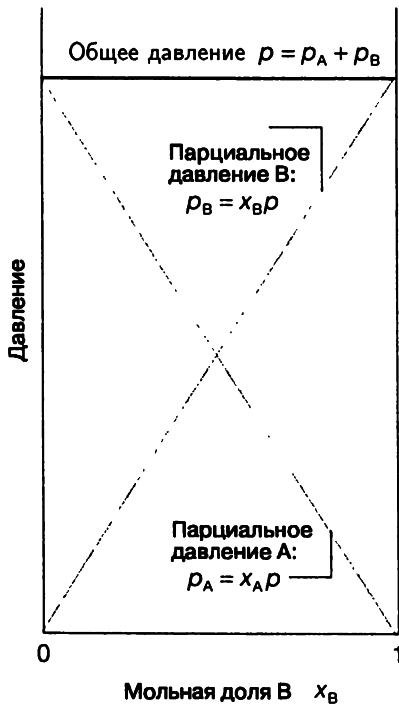


Рис. 1.11. Общее p и парциальные давления p_A и p_B бинарной смеси (реальных или идеальных) газов при изменении состава от чистого А до чистого В. Сумма парциальных давлений равна общему давлению. Если газы ведут себя идеально, то парциальное давление также равно давлению, которое создал бы каждый газ в отсутствие других газов в сосуде.

4.0 моля молекул) состоит из 0.25 мольных долей N_2 и 0.75 мольных долей H_2 . Из определения мольной доли x_J следует, что каков бы ни был состав смеси, всегда

$$x_A + x_B + \dots = 1. \quad (1.17)$$

Теперь определим **парциальное давление** p_J J-го газа в смеси (любого, а не только идеального) как

$$p_J = x_J p, \quad (1.18)$$

где p — общее давление смеси газов (рис. 1.11). Только в случае идеального газа можно отождествлять p_J с давлением, которое имел бы J-ый газ, если бы находился один в контейнере, и рассчитывать величину давления по уравнению (1.15). В случае реальных газов взаимодействие между молекулами приведет к тому, что общее давление будет немного отличаться от суммы парциальных давлений, определяемых по уравнению (1.18).

Из уравнений (1.17) и (1.18) следует, что сумма парциальных давлений равна общему давлению:

$$p_A + p_B + \dots = (x_A + x_B + \dots)p = p. \quad (1.19)$$

Это равенство справедливо как для идеальных газов, так и для реальных.

Пример 1.5. Расчет парциальных давлений.

Приблизительный состав сухого воздуха на уровне моря таков (в мас. %): N_2 — 75.5; O_2 — 23.2; Ar — 1.3. Рассчитайте парциальное давление каждого компонента, если общее давление равно 1.00 атм.

Методика решения. Разумно предположить, что парциальное давление газа с большей мольной долей будет больше парциальных давлений остальных газов в соответствующей пропорции. Парциальные давления определяются уравнением (1.18). Чтобы воспользоваться им, надо знать мольные доли компонентов. Для расчета мольных долей, определяемых из уравнения (1.16), воспользуемся тем, что количество молей газа J с молярной массой M_J при массе m_J в образце равно $n_J = m_J/M_J$. Мольные доли не зависят от общей массы образца, поэтому можно произвольно выбрать ее, например, равной 100 г (что облегчит расчет по процентному составу).

Ответ. Количество молей газа каждого вида, присутствующих в 100 г воздуха, равно

$$n(N_2) = \frac{(100 \text{ г}) \times 0.755}{28.02 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 2.69 \text{ моля};$$

$$n(O_2) = \frac{(100 \text{ г}) \times 0.232}{32.00 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0.725 \text{ моля};$$

$$n(Ar) = \frac{(100 \text{ г}) \times 0.013}{39.95 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0.033 \text{ моля}.$$

Так как общее число молей $n = 3.45$ моля, мольные доли и парциальные давления (полученные умножением мольных долей на общее давление 1.00 атм) составляют:

	N_2	O_2	Ar
Мольная доля:	0.780	0.210	0.0096
Парциальное давление/атм:	0.780	0.210	0.0096

Примечание. Не было необходимости предполагать, что газы идеальные: парциальные давления определяются как $p_J = x_J p$ для газа любого рода.

Упражнение 1.5. Если учесть присутствие углекислого газа, то процентный состав воздуха будет следующим: 75.52 (N_2), 23.15 (O_2), 1.28 (Ar) и 0.05 (CO_2). Рассчитайте парциальные давления всех газов при общем давлении 0.900 атм.

[0.703, 0.189, 0.0083, 0.00030 атм]

Реальные газы

Реальные газы не описываются точно уравнением состояния идеального газа. Отклонения от него становятся весьма существенными при высоких давлениях и низких температурах, особенно если газ (пар) близок к состоянию конденсации в жидкость.

1.3. Межмолекулярные взаимодействия

Свойства идеальных и реальных газов отличаются из-за наличия взаимодействия между молекулами реального газа. Силы отталкивания способствуют расширению, а силы притяжения — сжатию газа.

Силы отталкивания становятся значительными только при сближении молекул почти до непосредственного контакта: отталкивание является короткодействующим взаимодействием, даже если расстояние измерять в молекулярных диаметрах (рис. 1.12). Так как силы отталкивания являются короткодействующими, их проявления можно ожидать, если молекулы, в среднем, расположены близко друг к другу. Это случай высокого давления, когда большое число частиц занимает малый объем. Силы притяжения, напротив, действуют на относительно больших расстояниях; они эффективны вплоть до нескольких диаметров молекул. Эти силы играют заметную роль, когда молекулы расположены близко, но не касаются друг друга (промежуточная область на рис. 1.12). Силы притяжения практически не действуют, если молекулы достаточно сильно удалены друг от друга (правая граница рис. 1.12). Силы межмолекулярных взаимодействий также важны при низких температурах, когда из-за малых скоростей движения молекулы находятся рядом друг с другом относительно долго. При низких давлениях, когда газ занимает большой объем, молекулы большую часть времени удалены друг от друга, так что межмолекулярные взаимодействия не играют заметной роли, и газ ведет себя практически как идеальный. При умеренных давлениях, когда среднее расстояние между молекулами составляет несколько молекулярных диаметров, силы притяжения преобладают над силами отталкивания. В этом случае сжимаемость



Рис. 1.12. Зависимость потенциальной энергии двух молекул от расстояния между ними. При сближении молекул на очень малые расстояния преобладают силы отталкивания (большие положительные значения потенциальной энергии). При умеренном удалении молекул друг от друга потенциальная энергия отрицательная, преобладают силы притяжения. Если расстояние между молекулами велико (правая граница графика), потенциальная энергия близка к нулю и взаимодействие отсутствует.

реального газа должна быть выше, чем у идеального, так как силы межмолекулярного взаимодействия будут способствовать сближению молекул. При высоких давлениях, когда молекулы расположены очень близко друг к другу, будут преобладать силы отталкивания, и поэтому газ окажется менее сжимаемым, так как силы межмолекулярного взаимодействия будут препятствовать сближению молекул.

а) Коэффициент сжимаемости

Коэффициент (фактор) сжимаемости Z газа представляет собой отношение мольного объема V_m газа к мольному объему идеального газа V_m^o при одних и тех же давлении и температуре:

$$Z = \frac{V_m}{V_m^o}. \quad [1.20a]$$

Так как мольный объем идеального газа равен RT/p , то написанное выражение эквивалентно

$$Z = \frac{pV_m}{RT}. \quad [1.20b]$$

Из анализа графика зависимости Z от давления можно делать определенные выводы о характере межмолекулярных взаимодействий. Так как для идеальных газов при любых условиях $Z = 1$, отличие Z от 1 является мерой отклонения от идеального поведения.

Некоторые экспериментальные значения Z представлены на рис. 1.13. При очень низких давлениях для всех газов $Z \approx 1$, и их поведение близко к идеальному. При высоких давлениях для всех газов $Z > 1$, что указывает на то, что они имеют больший мольный объем, чем идеальный газ; преобладают силы отталкивания. При умеренных давлениях в большинстве случаев $Z < 1$, что указывает на уменьшение мольного объема из-за притяжения по сравнению с его значением для идеального газа.

б) Вириальные коэффициенты

Некоторые экспериментальные изотермы для диоксида углерода изображены на рис. 1.14. При больших мольных объемах и высоких температурах реальные изотермы мало отличаются от идеальных кривых. Такое небольшое отличие дает основание считать, что на самом деле уравнение идеального газа представляет собой первый член разложения в ряд функции

$$pV_m = RT (1 + B'p + C'p^2 + \dots). \quad (1.21)$$

Это выражение является примером довольно часто используемого в физической химии приема, когда простая зависимость (в данном случае $pV = nRT$) рассматривается как первый член в разложении по степеням переменной (в данном случае p). В некоторых случаях удобнее использовать следующее разложение:

$$pV_m = RT \left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \right). \quad (1.22)$$

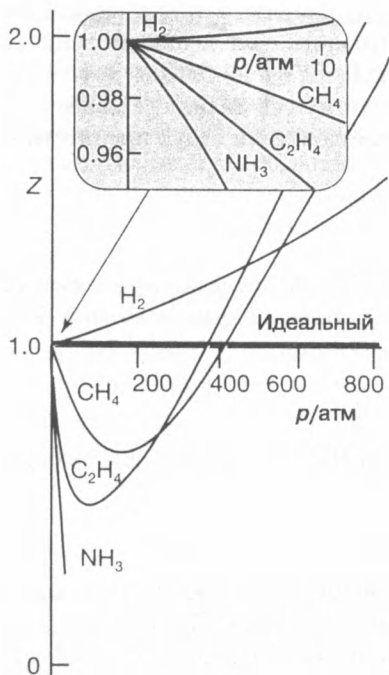


Рис. 1.13. Зависимость коэффициента сжимаемости Z от давления для некоторых газов при 0°C . Для идеального газа $Z = 1$ при любых давлениях. Отметим, что при $p \rightarrow 0$ все кривые сходятся к 1, но их наклоны различны.

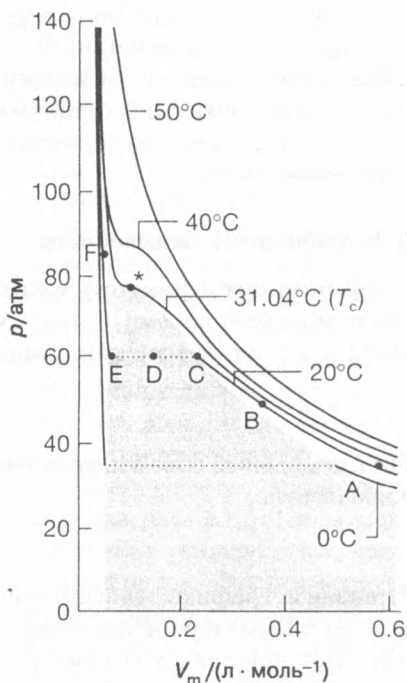


Рис. 1.14. Экспериментальные изотермы диоксида углерода при различных температурах. «Критическая изотерма» — это изотерма при критической температуре 31.04°C . Критическая точка обозначена звездочкой.

Оба эти выражения — два варианта **вириального уравнения состояния**¹⁾.

В каждом случае член в скобках может быть отождествлен с коэффициентом сжимаемости Z . Коэффициенты B, C, \dots , которые зависят от температуры, называют вторым, третьим, ... **вириальными коэффициентами** (табл. 1.3); первый вириальный коэффициент равен 1. Третий вириальный коэффициент C , как правило, менее значим, чем второй B , так как при обычных значениях молярных объемов $C/V_m^2 \ll B/V_m$.

Вириальное уравнение состояния можно использовать для демонстрации одного очень важного момента: хотя уравнение реального газа может в пределе при $p \rightarrow 0$ совпадать с уравнением идеального газа, необязательно, что при этом также будут совпадать и все их свойства. Рассмотрим, например, величину dZ/dp — наклон графика зависимости коэффициента сжимаемости от давления. Для идеального газа $dZ/dp = 0$ (так как $Z = 1$ при всех давлениях),

¹⁾ Название произошло от латинского слова, обозначающего силу. Коэффициенты иногда обозначают B_2, B_3, \dots .

Таблица 1.3. Второй вириальный коэффициент $B/(\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1})^{\text{а}}$

	Температура	
	273 K	600 K
Ar	- 21.7	11.9
CO ₂	-149.7	-12.4
N ₂	- 10.5	21.7
Xe	-153.7	-19.6

^{а)} Значения второго вириального коэффициента для других веществ приведены в приложении 3 (ч. 3).

но для реального газа

$$\frac{dZ}{dp} = B' + 2pC' + \dots \rightarrow B' \quad \text{при } p \rightarrow 0. \quad (1.23)$$

Однако совсем необязательно, что B' равен нулю, и поэтому наклон Z относительно p может быть отличен от 0 (значение, свойственное идеальному газу). Так как некоторые параметры зависят от производных (как будет показано позднее), параметры реальных газов при низких давлениях не всегда совпадают с соответствующими величинами для идеального газа. По той же причине

$$\frac{dZ}{d(1/V_m)} \rightarrow B \quad \text{при } V_m \rightarrow \infty, \quad \text{что соответствует } p \rightarrow 0. \quad (1.24)$$

Так как вириальные коэффициенты зависят от температуры, может существовать такая температура, при которой $Z \rightarrow 1$ с нулевым наклоном при низком давлении или большом мольном объеме (рис. 1.15). При этой температуре,

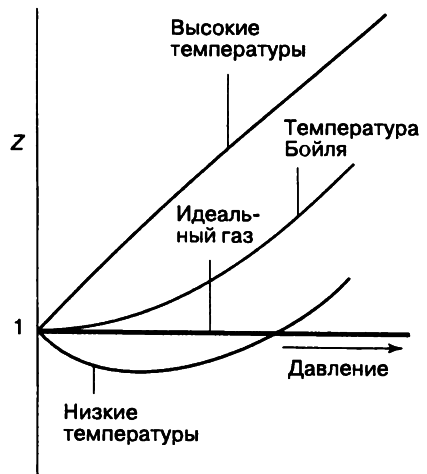


Рис. 1.15. При низких давлениях коэффициент сжимаемости Z стремится к 1, но все кривые имеют разный наклон. Для идеального газа наклон равен нулю, а для реальных газов он может быть как положительным, так и отрицательным, и к тому же изменяться с температурой. При температуре Бойля кривая имеет нулевой наклон и поведение газа подобно идеальному в более широком интервале давлений, чем при других температурах.

Таблица 1.4. Критические параметры газов^{а)}

	$p_c/\text{атм}$	$V_c/(\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1})$	T_c/K	Z_c	T_B/K
Ar	48.0	75.3	150.7	0.292	411.5
CO ₂	72.9	94.0	304.2	0.274	714.8
He	2.26	57.8	5.2	0.305	22.64
O ₂	50.14	78.0	154.8	0.308	405.9

^{а)} Значения критических констант для других веществ приведены в приложении 3 (ч. 3)

которая называется **температурой Бойля** T_B , свойства реального и идеального газов совпадают при $p \rightarrow 0$. В соответствии с записанным выше соотношением, Z имеет нулевой наклон при $p \rightarrow 0$, если $B = 0$, и поэтому мы можем утверждать, что при температуре Бойля $B = 0$. Далее, из уравнения (1.22) следует, что при этом приближительное равенство $pV_m \approx RT_B$ выполняется в более широком интервале давлений, нежели при других температурах, так как первый член после 1 (т. е. B/V_m) в вириальном уравнении равен нулю, а C/V_m^2 и члены более высокого порядка пренебрежимо малы. Для гелия $T_B = 22.64$ К; для воздуха $T_B = 346.8$ К; значения температуры Бойля для других газов даны в табл. 1.4.

в) Конденсация

Теперь рассмотрим, что происходит с газом, первоначально находящимся в состоянии А на рис. 1.14, при его изотермическом сжатии (в результате перемещения поршня). Вблизи точки А давление газа увеличивается практически в соответствии с законом Бойля. Заметные отклонения от этого закона появляются, когда объем газа уменьшается до его величины в точке В.

В точке С (которая соответствует приблизительно 60 атм для диоксида углерода) полностью утрачивается сходство с идеальным газом, так как оказывается, что поршень движется, не вызывая роста давления: этому движению на рисунке соответствует горизонтальная линия CDE. Проверка содержимого сосуда показывает, что слева сразу же за точкой С появляется жидкость и одновременно существуют две фазы, разделенные резко обозначенной границей. При уменьшении объема от С к Е через точку D количество жидкости увеличивается. Дополнительное сопротивление движению поршня отсутствует, так как в ответ ему происходит конденсация газа. Давление, соответствующее линии CDE, когда в равновесии находятся жидкость и пар, называется **давлением насыщенного пара** жидкости при температуре эксперимента.

В точке Е газ полностью сконденсировался и поршень находится на поверхности жидкости. Дальнейшее уменьшение объема требует приложения значительного давления, на что указывает резкий подъем кривой слева от точки Е. Даже незначительное уменьшение объема от Е к F требует большого увеличения давления.

г) Критические параметры

Изотерма при T_c (304.19 К или 31.04 °С для CO_2) играет особую роль в теории состояний вещества. При температуре, немного меньшей T_c , изотерма ведет себя так, как было описано выше: при определенном давлении газ конденсируется в жидкость, отделенную от него видимой поверхностью раздела. Если же сжатие происходит точно при температуре T_c , то поверхность раздела двух фаз не появляется, и крайние точки горизонтального участка изотермы, соответствующие объемам равновесно сосуществующих фаз, сливаются в одну, так называемую **критическую точку** газа. Температура, давление и мольный объем в критической точке называются **критической температурой** T_c , **критическим давлением** p_c и **критическим мольным объемом** V_c вещества. Величины p_c , V_c и T_c представляют собой **критические параметры** вещества (табл. 1.4).

При температуре выше T_c образец становится однофазным и занимает весь объем сосуда. Такая фаза по определению является газом. Следовательно, *жидкая фаза вещества не существует при температурах выше критической*. При критической температуре не образуется поверхность раздела двух фаз и горизонтальный участок изотермы сжимается в точку. Критическая температура кислорода, например, показывает, что при сжатии невозможно получить жидкий кислород, если его температура выше 154.8 К: чтобы сжижить его — получить жидкую фазу, которая не занимала бы весь объем, — необходимо охладить газ ниже 154.8 К, а затем подвергнуть его изотермическому сжатию. Плотность фазы, которая занимает весь объем при $T > T_c$, больше величины, характерной для газов, поэтому предпочтительнее называть такое состояние **сверхкритическим флюидом**.

1.4. Уравнение Ван-дер-Ваальса

Используя вириальное уравнение состояния, можно делать какие-либо конкретные выводы, только приписав его коэффициентам определенные значения. Во многих случаях полезными оказываются уравнения, менее точные, но позволяющие описать свойства всех газов. Поэтому мы представляем приближенное уравнение состояния, предложенное Дж. Х. Ван-дер-Ваальсом в 1873 г. Это уравнение — великолепный пример выражения, которое может быть получено путем теоретических рассуждений о проблеме, сложной с точки зрения математики, но простой с точки зрения физики, т. е. это удачный пример «построения модели». Ван-дер-Ваальс предложил свое уравнение, опираясь на доступные ему экспериментальные факты и строгие термодинамические соотношения. Вывод уравнения Ван-дер-Ваальса

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \quad (1.25a)$$

приведен в обосновании 1.1. Часто это уравнение записывают через мольный объем $V_m = V/n$:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}. \quad (1.25b)$$

Таблица 1.5. Коэффициенты уравнения Ван-дер-Ваальса^{а)}

	$a/(\text{атм} \cdot \text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2})$	$b/(10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1})$
Ar	1.337	3.20
CO ₂	3.610	4.29
Ne	0.0341	2.38
Xe	4.137	5.16

^{а)} Значения коэффициентов уравнения Ван-дер-Ваальса для других веществ приведены в приложении 3 (ч. 3)

Константы a и b называются **коэффициентами Ван-дер-Ваальса**. Они различны для разных газов, но не зависят от температуры; значения a и b для некоторых газов приведены в табл. 1.5.

Обоснование 1.1.

Отталкивание между молекулами можно учесть, допустив, что молекулы ведут себя подобно малым несжимаемым сферам. Если предположить, что объем молекулы не равен нулю, то фактический объем, в котором происходит движение молекул, оказывается равным не V , а $V - nb$, где nb — суммарный объем, занимаемый самими молекулами. С учетом отталкивания молекул, уравнение состояния идеального газа $p = nRT/V$ следует заменить на

$$p = \frac{nRT}{V - nb}$$

Давление зависит как от частоты соударений со стенками сосуда, так и от силы каждого удара. Оба фактора уменьшаются при наличии притяжения между молекулами, суммарное действие которого пропорционально молярной концентрации n/V молекул в сосуде. Так как и частота, и сила ударов уменьшаются из-за притяжения, давление должно уменьшаться пропорционально квадрату этой концентрации. Если уменьшение давления записать как $-a(n/V)^2$, где a — положительная константа, характеризующая данный газ, то учет суммарного действия сил притяжения и отталкивания дает уравнение состояния Ван-дер-Ваальса (1.25а).

Здесь мы пришли к уравнению Ван-дер-Ваальса с помощью качественных рассуждений об объемах молекул и силовых эффектах. Это уравнение можно получить и другими способами, однако изложенный подход позволяет вывести уравнение состояния, используя только общие представления. Достоинством такого вывода является и введение коэффициентов a и b как некоторых эмпирических параметров, а не точно определенных молекулярных величин.

Пример 1.6. Использование уравнения Ван-дер-Ваальса для оценки мольного объема.

Рассматривая углекислый газ как газ Ван-дер-Ваальса, оцените мольный объем CO₂ при 500 К и 100 атм.

Методика решения. Чтобы получить формулу для расчета мольного объема, преобразуем уравнение 1.25б к виду

$$V_m^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right) V_m^2 + \left(\frac{a}{p}\right) V_m - \frac{ab}{p} = 0.$$

Хотя существуют точные выражения для корней кубического уравнения, но они очень сложны. Если нет необходимости получать решение уравнения в аналитическом виде, лучше воспользоваться калькулятором или компьютерной программой.

Ответ. Согласно данным табл. 1.5, $a = 3.610 \text{ л}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-2}$ и $b = 4.29 \times 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$. При указанных условиях $RT/p = 0.410 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$. Следовательно, коэффициенты уравнения для расчета V_m равны

$$\begin{aligned} b + RT/p &= 0.453 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}, \\ a/p &= 3.61 \times 10^{-2} (\text{л} \cdot \text{моль}^{-1})^2, \\ ab/p &= 1.55 \times 10^{-3} (\text{л} \cdot \text{моль}^{-1})^3. \end{aligned}$$

Обозначая $x = V_m/(\text{л} \cdot \text{моль}^{-1})$, получаем уравнение

$$x^3 - 0.453x^2 + (3.61 \times 10^{-2})x - (1.55 \times 10^{-3}) = 0.$$

Подходящий корень есть $x = 0.366$; следовательно, $V_m = 0.366 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Примечание. Мольный объем идеального газа при тех же условиях составляет $0.410 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Упражнение 1.6. Рассчитайте мольный объем аргона при 100°C и 100 атм , считая его газом Ван-дер-Ваальса.

[$0.298 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$]

а) Достоверность уравнения

Определим теперь, насколько точно уравнение Ван-дер-Ваальса описывает поведение реальных газов. Было бы слишком оптимистично ожидать, что единственное простое выражение является точным уравнением состояния всех газов. Преимущество уравнения Ван-дер-Ваальса состоит в том, что оно записано в аналитическом виде и позволяет сделать некоторые общие заключения о поведении реальных газов. Если это уравнение не подходит для описания какого-либо газа, надо использовать одно из других предложенных уравнений состояния (некоторые из них приведены в табл. 1.6), ввести новое или обратиться к вириальному уравнению.

Как уже указывалось, о достоверности уравнения можно судить, сравнивая расчетные изотермы с экспериментальными (в частности, изображенными на рис. 1.14). Некоторые расчетные изотермы представлены на рис. 1.16 и рис. 1.17. Если не считать горба и провала ниже критической температуры, они удовлетворительно описывают экспериментальные данные. Горб и провал на расчетных кривых называют **петлями Ван-дер-Ваальса**; они не имеют физического смысла, так как означают, что при некоторых условиях увеличение давления приводит к увеличению объема. Поэтому их заменяют горизонтальной линией таким образом, чтобы кривые ограничивали одинаковые площади выше и ниже этой линии — так называемое **построение Максвелла** (схема 3). Коэффициенты уравнения Ван-дер-Ваальса, например приведенные в табл. 1.5, находят путем подгонки расчетных кривых к экспериментальным.

Таблица 1.6. Некоторые уравнения состояния

	Уравнение	Приведенная форма ^{а)}	Критические константы		
			p_c	V_c	T_c
Идеальный газ	$p = \frac{RT}{V_m}$				
Уравнение Ван-дер-Ваальса	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$	$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$	$\frac{a}{27b^2}$	$3b$	$\frac{8a}{27bR}$
Уравнение Берглю	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{TV_m^2}$	$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{T_r V_r^2}$	$\frac{1}{12} \left(\frac{2aR}{3b^3} \right)^{1/2}$	$3b$	$\frac{2}{3} \left(\frac{2a}{3bR} \right)^{1/2}$
Уравнение Дитеричи	$p = \frac{RT e^{-a/RTV_m}}{V_m - b}$	$p_r = \frac{e^2 T_r e^{-2/T_r V_r}}{2V_r - 1}$	$\frac{a}{4e^2 b^2}$	$2b$	$\frac{a}{4Rb}$
Вириальное уравнение (Каммерлинг-Оннеса)	$p = \frac{RT}{V_m} \left\{ 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \dots \right\}$				

а) Приведенные переменные обсуждаются в разд. 1.5.

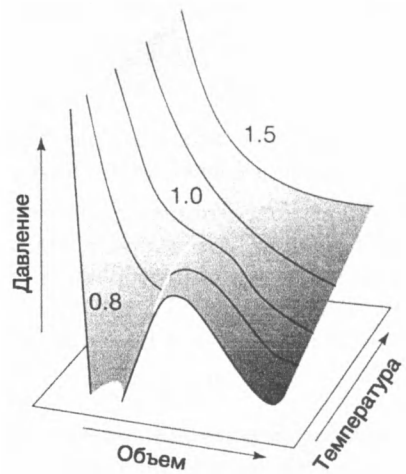
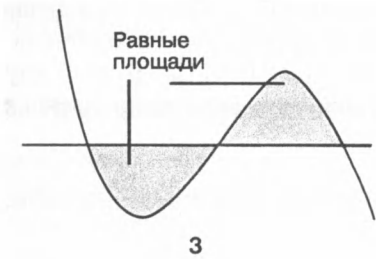


Рис. 1.16. Поверхность возможных состояний газа Ван-дер-Ваальса. Сравните этот рисунок с рис. 1.9.

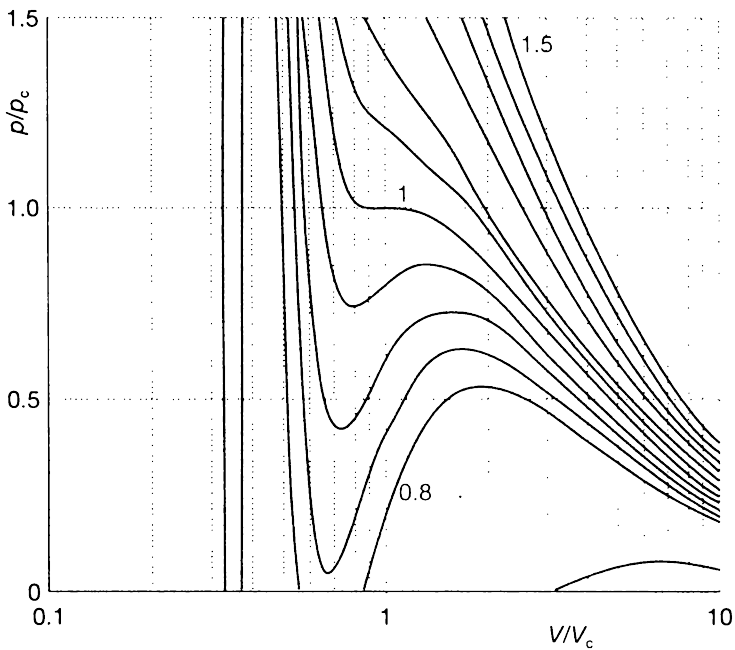


Рис. 1.17. Изоثرмы Ван-дер-Ваальса при нескольких значениях T/T_c . Сравните эти кривые и кривые на рис. 1.14. Петли Ван-дер-Ваальса обычно заменяют горизонтальной прямой линией. Критическая изоثرма — это линия при $T/T_c = 1$.

б) Особенности уравнения состояния

Принципиальные особенности уравнения Ван-дер-Ваальса можно сформулировать следующим образом:

- 1) *При высоких температурах и больших молярных объемах изотермы Ван-дер-Ваальса совпадают с изотермами идеального газа.*

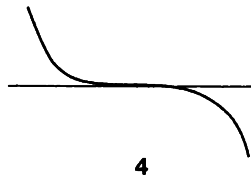
При высоких температурах произведение RT может оказаться настолько большим, что вторым слагаемым в уравнении (1.256) по сравнению с первым можно пренебречь. Если при этом значение молярного объема достаточно велико ($V_m \gg b$), то знаменатель $V_m - b \approx V_m$. В этом случае уравнение Ван-дер-Ваальса сводится к уравнению состояния идеального газа $p = RT/V_m$.

- 2) *Жидкость и газ равновесно сосуществуют, если сбалансированы эффекты притяжения и отталкивания.*

Петли Ван-дер-Ваальса возникают, когда оба члена в уравнении (1.256) имеют близкие значения. Первое слагаемое учитывает кинетическую энергию молекул и отталкивание между ними; второе отражает эффект взаимного притяжения.

- 3) *Критические параметры связаны с коэффициентами Ван-дер-Ваальса.*

При $T < T_c$ изотермы проходят через минимум с последующим максимумом. Точки экстремумов сближаются при $T \rightarrow T_c$ и совпадают при $T = T_c$; критическая точка изотермы представляет собой точку перегиба (схема 4).



В этой особой точке первая и вторая производные обращаются в нуль. Следовательно, можно найти значение критических параметров если вычислить эти производные и приравнять их нулю:

$$\frac{dp}{dV_m} = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = 0,$$

$$\frac{d^2p}{dV_m^2} = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} = 0.$$

Решая эти уравнения, получаем

$$V_c = 3b, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}, \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}. \quad (1.26)$$

В качестве теста, подтверждающего применимость уравнения Ван-дер-Ваальса, можно использовать величину **критического коэффициента (фактора) сжимаемости** Z_c . Согласно написанным выше выражениям,

$$Z_c = \frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8} \quad (1.27)$$

для всех газов. Как видно из табл. 1.4, значение этого параметра приблизительно постоянно (около 0,3), оно меньше расчетной величины $Z_c = \frac{3}{8}$ (или 0.375), однако расхождение между ними невелико.

1.5. Принцип соответственных состояний

Один из наиболее распространенных приемов, используемых в науке для сравнения свойств объектов, заключается в выборе некоторого общего фундаментального свойства и построения на его основе относительной шкалы для количественной характеристики объектов. Как было показано ранее, критические параметры относятся к характерным свойствам газов, поэтому можно создать такую шкалу, используя их в качестве критерия сравнения. Для этого введем понятие **приведенных переменных**, которые представляют собой отношение фактического значения переменной к соответствующей критической константе:

$$p_r = \frac{p}{p_c}, \quad V_r = \frac{V_m}{V_c}, \quad T_r = \frac{T}{T_c}. \quad [1.28]$$

Если известно приведенное давление газа, реальное давление легко рассчитать с помощью соотношения $p = p_r p_c$; аналогично рассчитываются объем и температура. Ван-дер-Ваальс, первым использовавший такой прием, предположил, что газы, занимающие один и тот же приведенный объем V_r при одной и той же приведенной температуре T_r , будут создавать одно и то же приведенное давление p_r . Его гипотеза в значительной степени оказалась верна (рис. 1.18). Подтверждением этого факта являются изображенные на рисунке зависимости коэффициента сжимаемости от приведенного давления для различных газов при различных приведенных температурах. Преимущества такого подхода очевидны: сравните этот график с рис. 1.13, где аналогичные данные представлены в неприведенном виде. Наблюдаемая закономерность, согласно которой реальные газы при одинаковых приведенных объеме и температуре имеют одно и то же приведенное давление, называется **принципом соответственных состояний**. Этот принцип имеет приближенный характер. Лучше всего он выполняется для газов, состоящих из сферических молекул; если молекулы полярны или форма их отличается от сферической, наблюдаются отклонения от этого принципа, причем иногда весьма существенные.

С помощью уравнения Ван-дер-Ваальса можно дать объяснение этого принципа. Для этого запишем уравнение (1.25б) через приведенные переменные:

$$p_r p_c = \frac{RT_r T_c}{V_r V_c - b} - \frac{a}{V_r^2 V_c^2}.$$

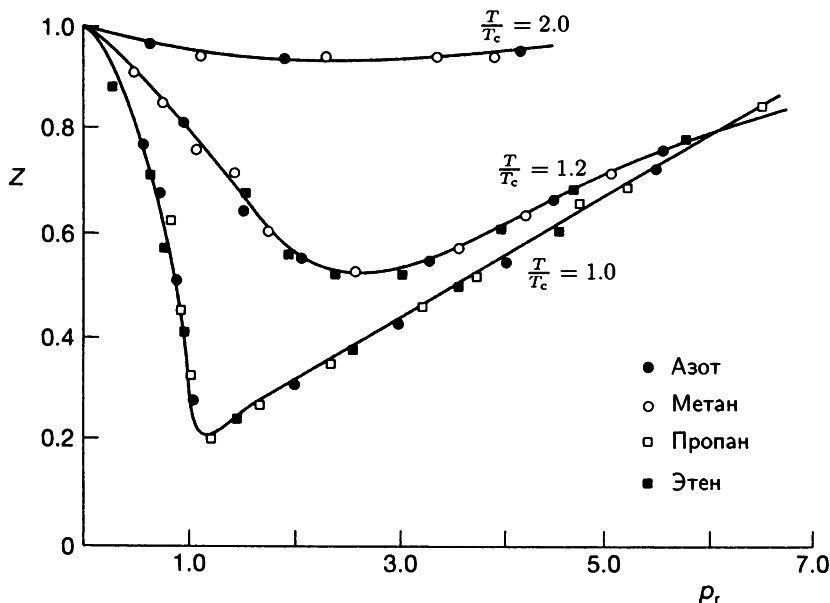


Рис. 1.18. Зависимость коэффициента сжимаемости для четырех газов (данные для двух из них изображены на рис. 1.13) от приведенного давления. Использование приведенных переменных дало возможность представить данные в виде одной кривой.

Затем, используя уравнение (1.26), выразим критические константы через a и b :

$$\frac{ap_r}{27b^2} = \frac{8aT_r}{27b(3bV_r - b)} - \frac{a}{9b^2V_r^2}.$$

Полученное выражение преобразуем к виду

$$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}. \quad (1.29)$$

Это равенство по форме аналогично исходному уравнению, но в нем отсутствуют коэффициенты a и b , которые различны для разных газов. Отсюда следует, что если изотермы изображать в приведенных координатах (что и было сделано при построении графиков на рис. 1.17), то независимо от природы газа будут получаться одни и те же кривые. А это и составляет содержание принципа соответственных состояний, так что уравнение Ван-дер-Ваальса вполне совместимо с ним.

Было бы ошибочным пытаться найти здесь более глубокий смысл, так как остальные уравнения состояния также согласуются с этим принципом (см. табл. 1.6). Фактически, единственное, что нам необходимо, — это наличие двух параметров, аналогичных a и b , и тогда уравнение состояния всегда может быть преобразовано к приведенной форме. Утверждение, что реальные газы

подчиняются принципу соответственных состояний, практически эквивалентно тому, что для учета эффектов межмолекулярного притяжения и отталкивания требуется по одному параметру. С этой точки зрения значение принципа заключается не столько в его теоретической интерпретации, сколько в возможности представления свойств широкого спектра газов единой диаграммой (например, построение графиков рис. 1.18 вместо рис. 1.13).

Перечень основных понятий

- газ — состояние вещества, при котором оно полностью заполняет предоставленный объем

Идеальный газ

1.1 Состояния газов

- физическое состояние — состояние вещества
- уравнение состояния — уравнение, устанавливающее взаимосвязь между давлением, объемом, температурой и количеством вещества: $p = f(T, V, n)$
- давление — сила, деленная на площадь, к которой эта сила приложена
- стандартное давление $p^\ominus = 1 \text{ бар}$ (10^5 Па)
- механическое равновесие — состояние равенства давлений с обеих сторон подвижной перегородки
- барометр — прибор для измерения атмосферного давления
- манометр — прибор для измерения давления газа в системе
- температура — параметр, который указывает направление потока энергии через теплопроводящую твердую перегородку
- диатермическая оболочка — поверхность раздела, через которую возможен обмен энергией в форме теплоты
- адиабатическая оболочка — поверхность, не допускающая обмена энергией в форме теплоты
- термическое равновесие — состояние системы, при котором не происходит изменения состояний двух объектов А и В, разделенных диатермической оболочкой
- нулевой закон термодинамики: если А находится в термическом равновесии с В, а В — в равновесии с С, то С также находится в термическом равновесии с А
- термометр — прибор для измерения температуры
- шкала Цельсия — температурная шкала, в которой $\theta/^\circ\text{C} = T/\text{К} - 273.15$
- температурная шкала идеального газа — шкала, основанная на свойствах идеального газа
- термодинамическая шкала температур — температурная шкала, определенная через термодинамические переменные

1.2 Газовые законы

- закон Бойля: при постоянной температуре давление газа обратно пропорционально его объему, $p \propto \frac{1}{V}$ при постоянной температуре
- изотерма — кривая на графике, соответствующая одной температуре
- предельный закон — закон, который строго выполняется только в предельном случае
- изобара — кривая на графике, соответствующая одному значению давления
- закон Шарля: при постоянном давлении объем газа пропорционален абсолютной температуре, $V \propto T$ при постоянном давлении
- принцип Авогадро: равные объемы газов при одинаковых давлении и температуре содержат одно и то же количество молекул
- газовая постоянная R
- уравнение состояния идеального газа $pV = nRT$
- идеальный газ — газ, который подчиняется уравнению состояния $pV = nRT$ при любых условиях
- реальный газ — любой существующий газ
- стандартные температура и давление окружения (SATP): 298.15 K и 1 бар
- стандартные температура и давление (STP): 0 °C и 1 атм
- объединенный газовый закон: $\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$
- закон Дальтона: давление, создаваемое смесью газов, равно сумме парциальных давлений газов
- мольная доля — количество n_j молекул вида J, выраженное как доля от общего числа n молекул в образце, $x_j = \frac{n_j}{n}$
- парциальное давление идеального газа — давление, которое создавал бы газ в сосуде в отсутствие других газов
- парциальное давление (в общем случае) $p_j = x_j p$

Реальные газы

1.3 Межмолекулярные взаимодействия

- коэффициент сжимаемости $Z = V_m/V_m^\circ$
- вириальное уравнение состояния $pV_m = RT(1 + B/V_m + C/V_m^2 + \dots)$
- вириальные коэффициенты — коэффициенты B, C, \dots
- температура Бойля — температура, при которой $dZ/dp = 0$, когда $p \rightarrow 0$
- давление насыщенного пара — давление пара, равновесного с конденсированной фазой
- критическая точка — точка, в которой фигуративные точки, соответствующие значениям объема на концах горизонтального участка изотермы, сливаются в одну точку
- критическая температура — температура в критической точке
- критическое давление — давление в критической точке
- критический мольный объем — мольный объем в критической точке
- критические параметры — p_c, V_c и T_c
- сверхкритический флюид — плотная текучая фаза, образующаяся при температурах и давлениях выше их критических значений

1.4 Уравнение Ван-дер-Ваальса

- уравнение Ван-дер-Ваальса $p = nRT/(V - nb) - a(n/V)^2$
- коэффициенты Ван-дер-Ваальса — параметры a и b
- петля Ван-дер-Ваальса — область несуществующих состояний на изотерме Ван-дер-Ваальса
- построение Максвелла — использование правила равных площадей при замене петли Ван-дер-Ваальса прямой линией
- критический фактор сжимаемости — величина Z в критической точке

1.5 Принцип соответственных состояний

- приведенная переменная — действительная переменная, деленная на соответствующий критический параметр
- принцип соответственных состояний: реальные газы создают одинаковое приведенное давление при одних и тех же значениях приведенных объема и температуры

Дополнительная литература

Статьи общего характера

- J. M. Alvaño, J. Veguillas, and S. Valasco, Equations of state, collisional energy transfer, and chemical equilibrium in gases. *J. Chem. Educ.* **66**, 157 (1989).
- J. G. Eberhart, The many faces of van der Waals's equation of state. *J. Chem. Educ.* **66**, 906 (1989).
- J. G. Eberhart, A least-squares technique for determining the van der Waals parameters from the critical constants. *J. Chem. Educ.* **69**, 220 (1992).
- E. F. Meyer and T. P. Meyer, Supercritical fluid: liquid, gas, both, or neither? A different approach. *J. Chem. Educ.* **63**, 463 (1986).
- I. M. Mills, The choice of names and symbols for quantities in chemistry. *J. Chem. Educ.* **66**, 887 (1989).
- J. L. Pauley and E. H. Davis, P - V - T isotherms of real gases: Experimental versus calculated values. *J. Chem. Educ.* **63**, 466 (1986).
- G. Rhodes, Does a one-molecule gas obey Boyle's law? *J. Chem. Educ.* **69**, 16 (1992).
- M. Ross, Equations of state. In *Encyclopedia of applied physics* (ed. G. L. Trigg), **6**, 291. VCH, New York (1993).
- J. B. Ott, J. R. Coates, and H. T. Hall, Comparison of equations of state. *J. Chem. Educ.* **48**, 515 (1971).

Учебники и справочные издания

- J. H. Dymond and E. B. Smith, *The virial coefficients of pure gases and mixtures*. Oxford University Press (1980).
- A. D. McNaught and A. Wilkinson, *Compendium of chemical terminology*. Blackwell Scientific, Oxford (1997).
- J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and R. B. Bird, *The molecular theory of gases and liquids*. Wiley, New York (1954).
- L. M. Mills (ed.) *Quantities, units, and symbols in physical chemistry*. Blackwell Scientific, Oxford (1993).
- B. W. Rossiter and R. C. Baetzgold (ed.) *Physical methods of chemistry*, VI. Wiley-Interscience, New York (1992).
- A. J. Walton, *Three phases of matter*. Oxford University Press (1983).

Упражнения

Вопросы

- 1.1а Объясните, почему эксперименты Бойля, Шарля (и других) и Авогадро привели к формулировке уравнения состояния идеального газа.
- 1.1б Объясните термин «парциальное давление», а также причину, по которой закон Дальтона является предельным законом.
- 1.2а Объясните, почему коэффициент сжимаемости изменяется с давлением и температурой, и покажите, как с его помощью можно получить сведения о характере межмолекулярных взаимодействий в реальных газах.
- 1.2б В чем смысл введения критических параметров?
- 1.3а Опишите вывод уравнение состояния Ван-дер-Ваальса и предложите интерпретацию любого другого уравнения состояния из табл. 1.6
- 1.3б Покажите, как с помощью уравнение Ван-дер-Ваальса можно описать критическое поведение вещества.

Задачи

- 1.4а В сосуде объемом 1.0 л при 25 °С и 1.00 атм находится некоторое количество воздуха. Какое давление надо создать, чтобы при этой температуре сжать его до 100 см³?
- 1.4б Некоторое количество диоксида углерода при 20 °С и 104 кПа занимает объем 2.0 дм³. Какое давление необходимо, чтобы при этой температуре сжать газ до 250 см³?
- 1.5а (а) Могут ли 131 г ксенона, находясь в сосуде объемом 1.0 л при 25 °С, создавать давление 20 атм, если ксенон ведет себя как идеальный газ? Если нет, то какое давление он оказывает на стенки сосуда? (б) Какое давление создавал бы этот газ, если бы он подчинялся уравнению Ван-дер-Ваальса?
- 1.5б (а) Могут ли 25 г аргона, помещенного в сосуд объемом 1.5 л при 30 °С, создавать давление 2.0 бар, если аргон ведет себя как идеальный газ? Если нет, то какое давление он оказывает на стенки сосуда? (б) Какое давление создавал бы этот газ, если бы он подчинялся уравнению Ван-дер-Ваальса?
- 1.6а Идеальный газ подвергли изотермическому сжатию, в результате чего его объем уменьшился на 2.20 л. Конечные давление и объем равны 3.78 × 10³ мм рт. ст. и 4.65 л соответственно. Рассчитайте начальное давление газа в (а) мм рт. ст., (б) атм.
- 1.6б Идеальный газ подвергли изотермическому сжатию, в результате чего его объем уменьшился на 1.80 дм³. Конечные давление и объем равны 1.48 × 10³ мм рт. ст. и 2.14 дм³ соответственно. Рассчитайте начальное давление газа в (а) мм. рт. ст., (б) бар.
- 1.7а До какой температуры следует охладить 1.0 л идеального газа, чтобы его объем уменьшился до 100 см³, если начальная температура равна 25 °С?
- 1.7б До какой температуры следует охладить 500 мл идеального газа, чтобы его объем уменьшился до 150 см³, если начальная температура равна 35 °С?
- 1.8а Автомобильная шина была накачана до давления 24 фунт · дюйм⁻² (1.00 атм = 14.7 фунт · дюйм⁻²) зимой при температуре -5 °С. Рассчитайте, какое давление будет создавать газ в шине летом при температуре 35 °С, если принять, что объем остается неизменным и не происходит утечки газа? Что надо принять во внимание при использовании результатов расчетов на практике?

- 1.86 Некоторое количество водорода создает давление 125 кПа при температуре 23 °С. Чему будет равно давление газа при температуре 11 °С?
- 1.9a 255 мг неона занимают объем 3.00 л при 122 К. Используя уравнение состояния идеального газа, рассчитайте создаваемое при этом давление.
- 1.9б Для обогрева дома домовладелец расходует $4.00 \times 10^3 \text{ м}^3$ природного газа в год. Считайте, что весь потребляемый газ является метаном CH_4 , который можно рассматривать как идеальный газ при 1.00 атм и 20 °С. Какова масса израсходованного газа?
- 1.10a Пытаясь определить точное значение газовой постоянной R , студент нагрел сосуд объемом 20.000 л с 0.25132 г гелия до 500 °С и манометром измерил давление 206.402 см вод. ст. при 25 °С. Рассчитайте значение R из этих данных, если плотность воды при 25 °С равна $0.99707 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.
- 1.10б Для кислорода, находящегося при 273.15 К, были получены следующие данные:

$p/\text{атм}$	0.750000	0.500000	0.250000
$V_m/\text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$	29.9649	44.8090	89.6384
$\rho/\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$	1.07144	0.714110	0.356975

Рассчитайте с их помощью газовую постоянную R и мольную массу кислорода O_2 .

- 1.11a При 500 °С и 699 мм рт. ст. плотность паров серы составляет $3.71 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$. Какова молекулярная формула серы при данных условиях?
- 1.11б При 100 °С и 120 мм рт. ст. плотность паров фосфора равна $0.6388 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$. В какой молекулярной форме присутствует фосфор в газовой фазе?
- 1.12a Рассчитайте массу водяного пара в помещении объемом 400 м^3 , если относительная влажность воздуха при 27 °С равна 60%.
- 1.12б Рассчитайте массу водяного пара в помещении объемом 250 м^3 , если относительная влажность воздуха при 23 °С составляет 53%.
- 1.13a Считая плотность воздуха при 740 мм рт. ст. и 27 °С равной $1.146 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, считайте мольные доли и парциальные давления азота и кислорода, полагая, что (а) воздух состоит только из этих двух газов, (б) воздух также содержит 1.0 мол. % Ar.
- 1.13б Газовая смесь состоит из 320 мг метана, 175 мг аргона и 225 мг неона. При 300 К парциальное давление неона равно 66.5 мм рт. ст. Рассчитайте (а) объем и (б) полное давление смеси.
- 1.14a Плотность газообразного соединения равна $1.23 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ при 330 К и 150 мм рт. ст. Какова мольная масса вещества?
- 1.14б Для нахождения мольной массы газа 250 см^3 газа поместили в стеклянный сосуд. Давление оказалось равным 152 мм рт. ст. при 298 К, а масса газа, с учетом эффекта выталкивания, составила 33.5 мг. Определите мольную массу газа.
- 1.15a Плотность воздуха при -85, 0 и 100 °С равна 1.877, 1.294 и $0.946 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, соответственно. Считая, что воздух подчиняется закону Шарля, определите по этим данным значение абсолютного нуля температуры в шкале Цельсия.
- 1.15б Газ занимает объем 20.00 л при 0 °С и 1.000 атм. Экспериментальная зависимость объема от температуры в шкале Цельсия θ при постоянном p представляет собой прямую линию, тангенс угла наклона которой равен $0.0741 \text{ л} \cdot (\text{°С})^{-1}$. Используя только эти данные (не привлекая уравнения состояния идеального газа), определите абсолютный нуль температуры в градусах Цельсия.
- 1.16a Рассчитайте давление, создаваемое 1.0 молям этана C_2H_6 , который ведет себя как (а) идеальный газ, (б) газ Ван-дер-Ваальса, если он находится при

следующих условиях: (1) 273.15 К и 22.414 л, (2) 1000 К и 100 см³. Используйте данные табл. 1.5.

- 1.166** Рассчитайте давление, создаваемое 1.0 молям сероводорода H₂S, ведущего себя как (а) идеальный газ, (б) газ Ван-дер-Ваальса, если он находится при следующих условиях: (1) 273.15 К и 22.414 л, (2) 500 К и 150 см³. Используйте данные табл. 1.5.
- 1.17a** Оцените критические параметры газа Ван-дер-Ваальса, если $a = 0.751 \text{ атм} \cdot \text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2}$ и $b = 0.0226 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$.
- 1.176** Оцените критические параметры газа Ван-дер-Ваальса, если $a = 1.32 \text{ атм} \cdot \text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2}$ и $b = 0.0436 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$.
- 1.18a** При 250 К и 15 атм мольный объем газа на 12% меньше величины, вычисленной по уравнению состояния идеального газа. Рассчитайте (а) коэффициент сжимаемости при этих условиях, (б) мольный объем газа. Какие силы преобладают в этом случае — притяжения или отталкивания?
- 1.186** При 350 К и 12 атм газ имеет мольный объем, который на 12% больше рассчитанного по уравнению состояния идеального газа. Определите (а) коэффициент сжимаемости при этих условиях, (б) мольный объем газа. Что преобладает в образце — силы притяжения или отталкивания?
- 1.19a** В некотором промышленном процессе азот нагревают до температуры 500 К в реакторе постоянного объема 1.000 м³. Первоначально реактор заполняют азотом при 300 К и 100 атм. Масса газа равна 92.4 кг. Используя уравнение Ван-дер-Ваальса, оцените давление газа в реакторе при рабочей температуре 500 К. Для азота $a = 1.352 \text{ л}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-2}$, $b = 0.0387 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$.
- 1.196** Баллоны с сжатым газом обычно наполняют до давления 200 бар. Рассчитайте мольный объем кислорода при этом давлении и температуре 25 °С, используя (а) уравнение состояния идеального газа, (б) уравнение Ван-дер-Ваальса. Для кислорода $a = 1.364 \text{ л}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-2}$, $b = 3.19 \times 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$.
- 1.20a** Плотность водяного пара при 327.6 атм и 776.4 К равна 133.2 г · дм⁻³. (а) Используя эти данные, определите мольный объем воды V_m и коэффициент сжимаемости Z . (б) Рассчитайте Z с помощью уравнения Ван-дер-Ваальса, если $a = 5.464 \text{ л}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-2}$ и $b = 0.0305 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$.
- 1.206** Плотность водяного пара при 1.00 бар и 383 К равна 950.99 кг · м⁻³. (а) Определите мольный объем воды V_m и коэффициент сжимаемости Z . (б) Рассчитайте Z из уравнения Ван-дер-Ваальса, если $a = 5.464 \text{ л}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-2}$ и $b = 0.0305 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$.
- 1.21a** Предположим, что 10.0 молей газообразного этана C₂H₆ поместили в сосуд объемом 4.860 л при 27 °С. Оцените величину давления, создаваемого этаном, исходя из уравнения состояния (а) идеального газа, (б) газа Ван-дер-Ваальса. Используя результаты расчетов, определите значения коэффициента сжимаемости. Для этана $a = 5.507 \text{ л}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-2}$, $b = 0.0651 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$.
- 1.216** При 300 К и 20 атм коэффициент сжимаемости газа равен 0.86. Рассчитайте (а) объем, занимаемый 8.2 ммольями газа при этих условиях, (б) приблизительное значение второго вириального коэффициента B при 300 К.
- 1.22a** Сосуд объемом 22.4 л содержит 2.0 моля H₂ и 1.0 моль N₂ при 273.15 К. Рассчитайте (а) мольную долю каждого компонента, (б) парциальные давления компонентов, (в) полное давление.
- 1.226** Сосуд объемом 22.4 л содержит 1.5 моля H₂ и 2.5 моля N₂ при 273.15 К. Рассчитайте (а) мольную долю каждого компонента, (б) парциальные давления компонентов, (в) общее давление.

- 1.23a** Критические параметры метана равны $p_c = 45.6$ атм, $V_c = 98.7 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ и $T_c = 190.6$ К. Рассчитайте параметры уравнения Ван-дер-Ваальса и оцените радиус молекулы метана.
- 1.23б** Критические параметры этана равны $p_c = 48.20$ атм, $V_c = 148 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ и $T_c = 305.4$ К. Рассчитайте параметры уравнения Ван-дер-Ваальса и оцените радиус молекулы этана.
- 1.24a** Используя параметры уравнения Ван-дер-Ваальса для хлора, рассчитайте приблизительное значение (а) температуры Бойля для хлора, (б) радиус молекулы Cl_2 , если считать ее форму сферической.
- 1.24б** Используя параметры уравнения Ван-дер-Ваальса для сероводорода, рассчитайте приблизительные значения (а) температуры Бойля этого газа, (б) радиус молекулы H_2S , если считать ее форму сферической.
- 1.25a** Оцените давление и температуру, при которых 1.0 моль (а) NH_3 , (б) Хе, (в) Не будет находиться в состоянии, аналогичном состоянию 1.0 моля H_2 при 1.0 атм и 25°C .
- 1.25б** Оцените давление и температуру, при которых 1.0 моль (а) H_2S , (б) CO_2 , (в) Аг будет находиться в состоянии, аналогичном состоянию 1.0 моля N_2 при 1.0 атм и 25°C .
- 1.26a** Некоторый газ подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса с $a = 0.50 \text{ м}^6 \cdot \text{Па} \cdot \text{моль}^{-2}$. Его объем равен $5.00 \times 10^{-4} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ при 273 К и 3.0 МПа. Используя эти данные, рассчитайте значение параметра b в уравнении Ван-дер-Ваальса. Оцените коэффициент сжимаемости этого газа при указанных температуре и давлении.
- 1.26б** Некоторый газ подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса с $a = 0.76 \text{ м}^6 \cdot \text{Па} \cdot \text{моль}^{-2}$. Его объем равен $4.00 \times 10^{-4} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ при 288 К и 4.0 МПа. Используя эти данные, рассчитайте значение параметра b в уравнении Ван-дер-Ваальса. Оцените коэффициент сжимаемости этого газа при указанных температуре и давлении.

Задания¹⁾

Расчетные задачи

- 1.1** Объем воздушного пространства внутри подводного колокола, находящегося на борту лодки, составляет 3.0 м^3 . Рассчитайте объем воздуха внутри колокола, погруженного на глубину 50 м? Примите, что плотность морской воды в среднем равна $1.025 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, а температура такая же, как на поверхности.
- 1.2** Какой должна быть разница в давлениях на концах вертикальной соломки длиной 15 см, чтобы через нее можно было пить водоподобную жидкость, плотность которой равна $1.0 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$?
- 1.3** При контакте с жителями планеты Нептун было обнаружено, что у них есть шкала температур, аналогичная шкале Цельсия, но основанная на точках плавления (0°N) и кипения (100°N) наиболее распространенного на этой планете вещества — водорода. В дальнейшем было установлено, что нептуниане имеют представление о поведении идеального газа, и они определили, что если исходить из предельного нулевого значения давления, то величина pV равна $28 \text{ л} \cdot \text{атм}$ при 0°N и $40 \text{ л} \cdot \text{атм}$ при 100°N . Найдите величину абсолютного нуля температуры в их температурной шкале.

¹⁾ Задания, обозначенные символом †, предложены Ч.Трэппом, К. Гюнта и М. Кейди.

1.4 Метеорологический воздушный шар имеет радиус 1.0 м, если он находится на уровне моря при 20°C , и 3.0 м при подъеме на максимальную высоту, где температура равна -20°C . Чему равно давление внутри воздушного шара на этой высоте?

1.5 Выведите соотношение между давлением и плотностью ρ идеального газа мольной массы M . Используя приведенные ниже данные для диметилового эфира при 25°C , покажите графически, что идеальное поведение достигается при низких давлениях. Найдите мольную массу газа.

$p/\text{мм рт. ст.}$	91.74	188.98	277.3	452.8	639.3	760.0
$\rho/(\text{г} \cdot \text{л}^{-1})$	0.225	0.456	0.664	1.062	1.468	1.734

1.6 Закон Шарля иногда записывают в виде $V = V_0(1 + \alpha\theta)$, где θ — температура в шкале Цельсия, α — постоянная величина, V_0 — объем образца при 0°C . Для азота были получены следующие величины α при 0°C :

$p/\text{мм рт. ст.}$	749.7	599.6	333.1	98.6
$10^3\alpha/(\text{C}^\circ)^{-1}$	3.6717	3.6697	3.6665	3.6643

Используя эти данные, рассчитайте значение абсолютного нуля температуры в шкале Цельсия.

1.7 Для определения мольной массы нового фторуглерода использовали газовые микровесы. Этот прибор устроен следующим образом: с одной стороны коромысла весов расположен стеклянный шарик, находящийся внутри закрытого сосуда. Коромысло надевается на стержень, и равновесное положение достигается в результате увеличения плавучести шарика при повышении давления внутри сосуда. В ходе одного эксперимента равновесие было достигнуто при давлении пара фторуглерода, равном 327.10 мм рт. ст.; если при том же положении опоры в качестве исследуемого вещества ввести CHF_3 ($M = 70.014 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$), то состояние равновесия достигается при давлении пара 423.22 мм рт. ст. В ходе опыта с другим положением опоры были получены значения 293.22 и 427.22 мм рт. ст. для давления паров фторуглерода и CHF_3 соответственно. Рассчитайте мольную массу фторуглерода и предложите его химическую формулу.

1.8 Идеальный газовый термометр постоянного объема в тройной точке воды (273.16 К) показывает давление 50.2 мм рт. ст. (а) Какому изменению давления в этих условиях соответствует изменение температуры на 1.00 К? (б) Какое давление указывает температура 100.00°C ? (в) Какому изменению давления соответствует отклонение температуры на 1.00 К от последней величины?

1.9 Первоначально сосуд объемом 22.4 л содержит 2.0 моля H_2 и 1.0 моль N_2 при 273.15 К. Весь H_2 реагирует с N_2 , образуя NH_3 . Рассчитайте парциальные давления и полное давление конечной смеси.

1.10 Рассчитайте мольный объем хлора при 350 К и 2.30 атм, используя (а) уравнение состояния идеального газа, (б) уравнение Ван-дер-Ваальса. Используйте ответ (а), чтобы рассчитать начальное приближение для уточнения величины параметра, описывающего притяжение молекул, а затем воспользуйтесь последовательными приближениями для получения конкретного числа в ответе (б).

1.11 В результате проведенных при 273 К измерений для аргона получены следующие значения: $B = -21.7 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ и $C = 1200 \text{ см}^6 \cdot \text{моль}^{-2}$, где B и C — второй и третий коэффициенты в разложении Z по степеням $1/V_m$. Полагая, что с помощью уравнения состояния идеального газа удастся получить удовлетворительные оценки второго и третьего членов разложения, рассчитайте коэффициент сжимаемости аргона при 100 атм и 273 К. Используя результаты расчетов, оцените мольный объем аргона при этих условиях.

- 1.12 Рассчитайте объем, занимаемый 1.00 молям N_2 , с помощью уравнения Ван-дер-Ваальса в форме вириального разложения при (а) критической температуре, (б) при температуре Бойля. Предположите, что давление равно 10 атм. При какой температуре поведение газа ближе к идеальному? Используйте следующие данные: $T_c = 126.3 \text{ K}$, $a = 1.352 \text{ л}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-2}$, $b = 0.0387 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$.
- 1.13‡ Второй вириальный коэффициент для метана можно аппроксимировать эмпирическим уравнением $B'(T) = a + be^{-c/T^2}$, где $a = -0.1993 \text{ бар}^{-1}$, $b = 0.2002 \text{ бар}^{-1}$, $c = 1131 \text{ K}^2$ в интервале температур $300 \text{ K} < T < 600 \text{ K}$. (а) Рассчитайте температуру Бойля для метана. (б) Сравните мольные объемы метана при давлении 50 бар, рассчитанные с помощью вириального уравнения и уравнения состояния идеального газа при (1) 298 K, (2) 373 K.
- 1.14 Плотность водяного пара при 327.6 атм и 776.4 K равна $1.332 \times 10^2 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$. Считая, что для воды $T_c = 647.4 \text{ K}$, $p_c = 218.3 \text{ атм}$, $a = 5.464 \text{ л}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-2}$, $b = 0.0305 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$, $M = 18.02 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, найдите (а) мольный объем. Затем рассчитайте фактор сжимаемости (б) из этих данных, (в) из вириального разложения уравнения Ван-дер-Ваальса.
- 1.15 Критические объем и давление некоторого газа равны $160 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ и 40 атм соответственно. Оцените критическую температуру, считая что газ подчиняется уравнению состояния Бертло. Оцените радиус молекулы газа, если она имеет сферическую форму.
- 1.16 Оцените коэффициенты a и b в уравнении Дитеричи, используя критические параметры ксенона. Рассчитайте давление, создаваемое 1.0 молям Хе в объеме 1.0 л при 25°C .

Теоретические задачи

- 1.17 Покажите, что уравнение Ван-дер-Ваальса приводит к значениям $Z < 1$ и $Z > 1$, и укажите условия, при которых выполняются эти неравенства.
- 1.18 Выразите уравнение Ван-дер-Ваальса как вириальное разложение по степеням $1/V_m$, получите выражения для B , C через параметры a и b . При решении вам понадобится разложение $(1-x)^{-1} = 1+x+x^2+\dots$. Для аргона получены следующие значения вириальных коэффициентов $B = -21.7 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ и $C = 1200 \text{ см}^6 \cdot \text{моль}^{-2}$ при 273 K. Рассчитайте значения a и b в соответствующем уравнении Ван-дер-Ваальса.
- 1.19‡ Выведите уравнение, связывающее критические параметры с параметрами уравнения Дитеричи. Покажите, что $Z_c = 2e^{-2}$, и получите приведенную форму уравнения Дитеричи. Сравните величины коэффициента сжимаемости, рассчитанные с помощью уравнений Ван-дер-Ваальса и Дитеричи. Какое из этих уравнений лучше описывает экспериментальные данные?
- 1.20 Ученый предложил следующее уравнение состояния:

$$p = \frac{RT}{V_m} - \frac{B}{V_m^2} + \frac{C}{V_m^3}.$$

Покажите, что оно учитывает критическое поведение. Выразите критические параметры газа через B и C , получите выражение для критического коэффициента сжимаемости.

- 1.21 Уравнения (1.21) и (1.22) представляют собой разложения по степеням p и $1/V_m$ соответственно. Выведите соотношение между B , C и B' , C' .
- 1.22 Второй вириальный коэффициент B' можно рассчитать по результатам измерений плотности ρ газа при различных давлениях. Покажите, что график

зависимости p/p от p должен представлять собой прямую линию, тангенс угла наклона которой пропорционален B' . Используйте данные для диметилового эфира, полученные при решении задачи 1.5, для расчета величин B' и B при 25°C .

- 1.23 Уравнение состояния некоторого газа описывается выражением $p = RT/V_m + (a + bT)/V_m^2$, где a и b — постоянные величины. Рассчитайте $(\partial V/\partial T)_p$.
- 1.24 При выполнении приближенных расчетов часто используют следующие уравнения состояния газов: (газ А) $pV_m = RT(1 + b/V_m)$, (газ В) $p(V_m - b) = RT$. Если действительно существуют газы А и В, подчиняющиеся таким уравнениям состояния, можно ли их сжижить? Будут ли они иметь критическую температуру? Обоснуйте свой ответ.
- 1.25 Выведите выражение для коэффициента сжимаемости газа, подчиняющегося уравнению состояния $p(V - nb) = nRT$, где b и R — постоянные величины. Если давление и температура таковы, что $V_m = 10b$, какое численное значение будет иметь коэффициент сжимаемости?
- 1.26‡ Амедео Авогадро (*Journal de Physique* (1811)) обратил внимание на тот факт, что два объема водорода реагируют с одним объемом кислорода с образованием двух объемов водяного пара. В своей статье он также привел плотность водяного пара (0.625) и водорода (0.0732) относительно воздуха. Используя эти данные и принцип Авогадро, рассчитайте молярные массы водяного пара и кислорода относительно водорода.
- 1.27‡ Открытие элемента аргона лордом Рэлеем и сэром Уильямом Рамзаем произошло во время опытов по уточнению молярной массы азота по результатам измерений плотности газа. С помощью химических реакций с участием некоторых азотсодержащих соединений было получено несколько образцов «химического азота». Стеклообразная пробирка, наполненная таким азотом, при стандартных условиях весила 2.2990 г. Другая партия образцов азота была получена из воздуха путем удаления кислорода, диоксида углерода и водяных паров. Стеклообразная пробирка, наполненная «атмосферным азотом», весила 2.3102 г (Lord Rayleigh, *Royal Institution Proceedings* 14, 524 (1895)). Предполагая, что точные значения молярных масс азота и аргона известны, рассчитайте молярную долю аргона во второй партии образцов, если допустить, что в первой партии препараты содержали чистый азот, а во второй — смесь азота и аргона.
- 1.28‡ Простое и хорошо известное вещество — аргон — до сих пор привлекает внимание исследователей. Стюарт и Джакобсен опубликовали обзор по термодинамическим свойствам аргона (R. B. Stewart and R. T. Jacobsen, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 18, 639 (1989)), в котором приводится изотерма этого газа при 300 К:

$p/\text{МПа}$	0.4000	0.5000	0.6000	0.8000	1.000
$V_m/(\text{л} \cdot \text{моль}^{-1})$	6.2208	4.9736	4.1423	3.1031	2.4795
$p/\text{МПа}$	1.500	2.000	2.500	3.000	4.000
$V_m/(\text{л} \cdot \text{моль}^{-1})$	1.6483	1.2328	0.98357	0.81746	0.60998

(а) Рассчитайте значение второго вириального коэффициента B при этой температуре. (б) Если вы располагаете программным обеспечением, позволяющим проводить нелинейную обработку данных, рассчитайте значение третьего вириального коэффициента.

- 1.29‡ Покажите, что коэффициент сжимаемости Z газа Ван-дер-Ваальса можно представить как

$$Z = \frac{V_r'}{V_r' - \frac{1}{8}} - \frac{27}{64T_r V_r'}$$

где $V_r' = \frac{p_c V_r}{RT_c}$ — «псевдоприведенный» объем, либо как решение кубического уравнения

$$Z^3 - \left(\frac{p_r}{8T_r} + 1 \right) Z^2 + \frac{27p_r}{64T_r^2} Z - \frac{27p_r^2}{512T_r^3} = 0.$$

Решите это уравнение относительно Z для азота, метана, пропана и этена при $T_r = 1.2$ и $p_r = 3.0$. Сравните полученные величины с приведенными на рис. 1.18.

Применение к химии атмосферы

- 1.30** Метеорологические зонды широко используются при мониторинге метеорологических явлений и в химии атмосферы. С помощью уравнения состояния идеального газа можно исследовать некоторые из технических возможностей воздушных шаров. Предположим, шар имеет радиус 3 м и строго сферическую форму. (а) Какое количество H_2 (в молях) необходимо, чтобы создать внутри него давление 1.0 атм при температуре окружающей среды $25^\circ C$, если шар расположен на уровне моря? (б) Какую массу может поднять такой шар на уровне моря, если плотность воздуха в этих условиях равна $1.22 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$? (в) Какую выгоду удалось бы получить, если бы вместо H_2 использовать He ?
- 1.31‡** Предыдущая задача решается гораздо проще, если использовать закон Архимеда, согласно которому подъемная сила равна разности весов вытесненного воздуха и шара. Докажите справедливость закона Архимеда с помощью барометрической формулы. *Подсказка:* Примите, что зонд имеет форму цилиндра с площадью основания A и высотой h .
- 1.32‡** Считают, что хлорфторуглероды, такие как CCl_3F и CCl_2F_2 , ответственны за уменьшение содержания озона над Антарктидой. В 1994 г. количество их в атмосфере составляло 261 и 509 частей на триллион (10^{-12}) в единице объема (World Resources Institute, *World Resources* (1996–97)). Рассчитайте мольную концентрацию этих газов при условиях, типичных для (а) тропосферы в средних широтах ($10^\circ C$, 1 атм), (б) стратосферы над Антарктидой (200 К, 0.050 атм).
- 1.33‡** Приблизительный состав воздуха соответствует 80 мас. % азота и 20 мас. % кислорода. На какой высоте над уровнем моря в атмосфере будет содержаться 90% азота и 10% кислорода? Считайте температуру атмосферы постоянной и равной $25^\circ C$. Чему равно атмосферное давление на этой высоте?

ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ: ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

В этой главе мы познакомимся с основным законом термодинамики — законом сохранения энергии. Тот факт, что энергия не возникает из ничего и не исчезает бесследно, был установлен экспериментально; ниже будет показано, как этот принцип сохранения энергии может быть использован для оценки превращений энергии в различных физических и химических процессах. Большая часть этой главы посвящена двум способам обмена энергией между системой и внешней средой — путем совершения работы и путем передачи теплоты. Одним из наиболее важных понятий, вводимых в этой главе, является энтальпия; эта величина чрезвычайно полезна для характеристики тепловых эффектов, сопровождающих физические процессы или химические реакции при постоянном давлении.

Выделяющуюся энергию можно использовать для получения теплоты (при горении топлива в печи), для совершения механической работы (при сгорании топлива в двигателе) или получения электрической энергии (в результате электрохимической реакции в гальваническом элементе). В химии имеют дело с различными реакциями: некоторые из них дают возможность совершать работу или получать теплоту, в результате других энергия переходит во внешнюю среду, но при этом образуются требуемые продукты; многочисленны реакции, составляющие основу жизнедеятельности организмов. **Термодинамика** — наука о превращениях энергии — даст возможность характеризовать все эти процессы количественно и делать прогнозы, представляющие практический интерес.

Основные понятия

В курсе физической химии вся вселенная разбивается на две части, систему и ее окружение (внешнюю среду). **Система** — это та часть вселенной, которая интересует нас непосредственно. Это может быть реакционный сосуд, двигатель, электрохимическая ячейка, биологическая клетка и т. д. **Окружение** — это область за пределами системы, где мы проводим наши измерения. Тип системы определяется характеристиками границы, отделяющей ее от внешней среды (рис. 2.1). Если вещество может переноситься через границу между

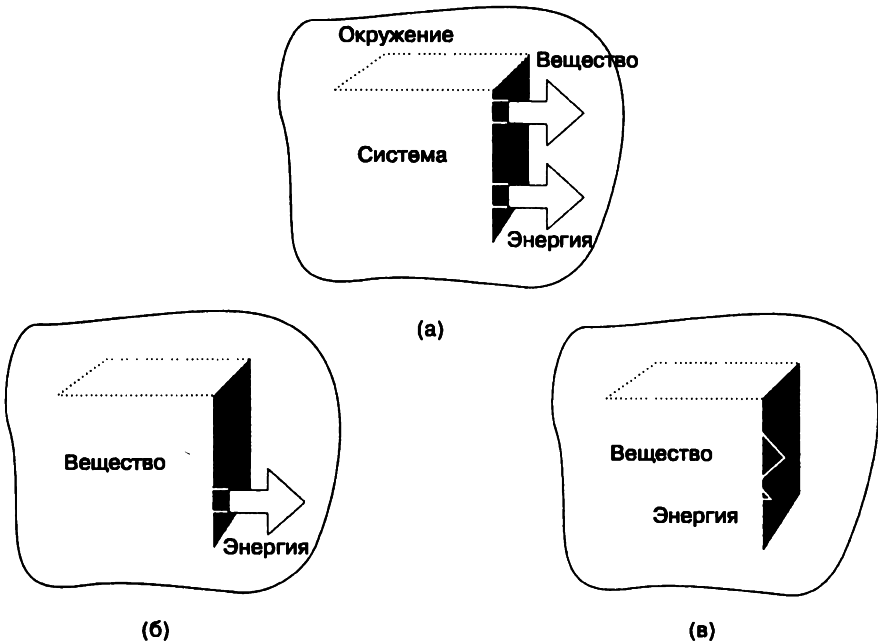


Рис. 2.1. (а) Открытая система может обмениваться с окружением и энергией, и веществом. (б) Закрытая система может обмениваться энергией, но не может — веществом. (в) Изолированная система не может обмениваться с окружением ни энергией, ни веществом.

системой и окружением, то такая система называется **открытой**. Если вещество не может перемещаться через границу, то система называется **закрытой**. Как открытые, так и закрытые системы могут обмениваться энергией с окружением. Например, закрытая система может расширяться и тем самым увеличивать свои размеры во внешней среде. Если температура такой системы выше, чем у окружения, она будет передавать ему энергию. **Изолированная система** — это закрытая система, не имеющая ни механического, ни термического контакта с окружением.

2.1. Работа, теплота и энергия

Основная физическая величина в термодинамике — это работа: **работа** совершается, когда тело, перемещаясь, преодолевает сопротивление действующей на него силы. Пример совершения работы — расширение газа, который толкает поршень и поднимает определенный груз. Химическая реакция, в результате которой через сопротивление течет электрический ток, также совершает работу, так как этот ток может привести в действие мотор и использоваться для подъема тяжести.

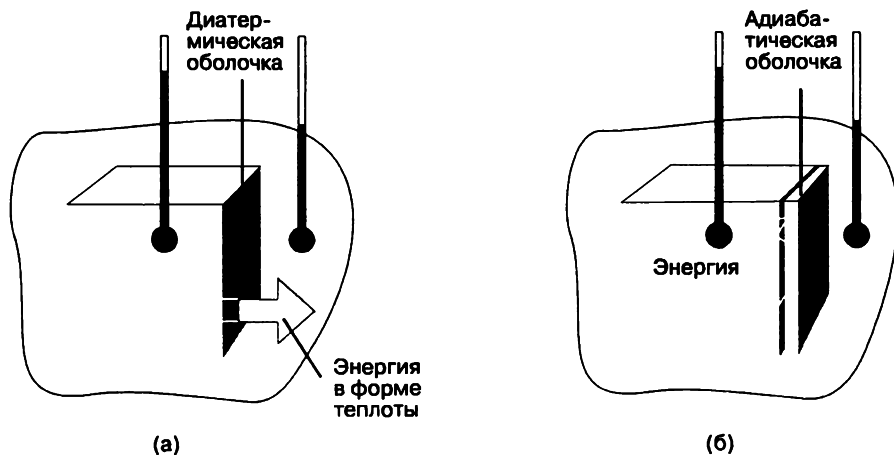


Рис. 2.2. (а) Диатермическая система — такая система, через границу которой возможен перенос энергии в форме теплоты при различии температур системы и окружения. (б) Через границу адиабатической системы перенос энергии в форме теплоты невозможен даже при различии температур системы и окружения.

Энергия системы — это способность системы совершать работу. Когда работа производится над изолированной системой (например, при сжатии газа или закручивании пружины), ее способность к совершению работы увеличивается, поэтому возрастает энергия системы. Когда система производит работу (перемещается поршень или раскручивается пружина), ее энергия уменьшается, так как после этого система может совершить меньшую работу, чем прежде.

Экспериментально было обнаружено, что совершение работы не является единственным способом изменения энергии системы. Когда энергия системы изменяется в результате разницы температур системы и внешней среды, говорят, что энергия передается в виде **теплоты**. Если нагреватель помещается в сосуд с водой (система), способность системы совершить работу увеличивается, так как с помощью горячей воды можно получить большую работу, чем с помощью холодной. Перенос энергии возможен не через любые границы, даже в случае различных температур системы и внешней среды. Граница, через которую энергия может передаваться в форме теплоты (например, сталь или стекло), называется **диатермической**. Граница, которая не допускает переноса энергии в форме теплоты, называется **адиабатической** (рис. 2.2).

Процесс, в результате которого энергия в форме теплоты выделяется, называется **экзотермическим**. К экзотермическим процессам относятся все реакции горения. Процесс, в ходе которого энергия в форме теплоты поглощается, называется **эндотермическим**. Примером такого процесса является испарение воды. Проведение эндотермического процесса в сосуде с диатермической оболочкой сопровождается поступлением энергии в форме теплоты в систему. Напротив, при протекании экзотермического процесса в аналогичных условиях энергия в форме теплоты будет выделяться во внешнюю среду. Если эндотермический процесс протекает в адиабатическом сосуде, температура системы

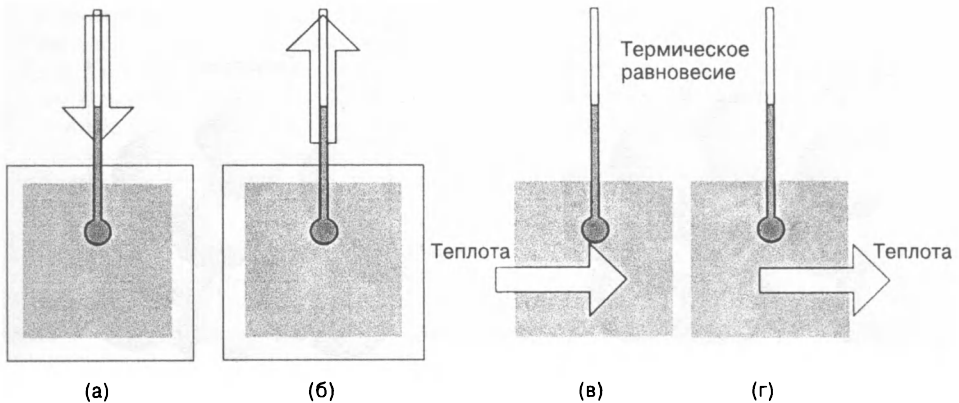


Рис. 2.3. (а) Протекание эндотермического процесса в адиабатической системе приводит к понижению ее температуры; (б) если процесс экзотермический, температура адиабатической системы растет. (в) При протекании эндотермического процесса в диатермическом сосуде температура системы остается постоянной, так как энергия в форме теплоты поступает из внешней среды. (г) В диатермической системе экзотермический процесс также протекает в изотермических условиях, поскольку энергия в форме теплоты переходит от системы к окружению.

будет понижаться, в то время как экзотермический процесс приведет к повышению температуры. Эти случаи представлены на рис. 2.3.

Молекулярная интерпретация 2.1. *Теплота, работа и энергия*

В молекулярном представлении *теплота* — это способ передачи энергии посредством хаотического движения молекул. Хаотическое движение молекул называется **тепловым движением**. За счет теплового движения молекул нагретого окружения начинают двигаться быстрее молекулы более холодной системы, в результате чего энергия системы возрастает. Когда система нагревает окружение, ее молекулы усиливают тепловое движение молекул внешней среды (рис. 2.4).

Наоборот, *работа* — это способ передачи энергии посредством упорядоченного движения (рис. 2.5). Когда груз поднимается или опускается, составляющие его атомы смещаются в одном направлении. Атомы в пружине при ее сжатии перемещаются организованно; в одном направлении движутся электроны при прохождении электрического тока. Когда система совершает работу, она вынуждает атомы или электроны внешней среды двигаться упорядоченно. Подобно этому, если работа совершается над системой, молекулы внешней среды используются для передачи энергии с помощью направленного движения.

Различие между работой и теплотой проявляется во внешней среде. Известный факт, что падающий груз усиливает тепловое движение в системе, не подходит в качестве иллюстрации различия между теплотой и работой, так как, по определению, работа — перенос энергии с помощью упорядоченного движения атомов окружения, а теплота — перенос энергии с помощью теплового движения атомов окружения. При сжатии газа, например, работа совершается при одновременном опускании частиц сжимаемого газа, а роль поршня заключается в ускорении молекул газа, т. е. увеличении средней скорости их движения. Так как столкновения между молекулами приводят к тому, что все направления движения частиц довольно быстро становятся равновероятными, упорядоченное перемещение

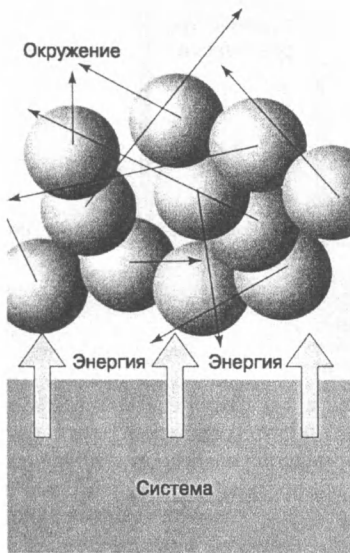


Рис. 2.4. Перенос энергии в форме теплоты от системы к окружению усиливает неупорядоченное движение атомов внешней среды. Обратный процесс происходит за счет неупорядоченного (теплого) движения молекул окружения.

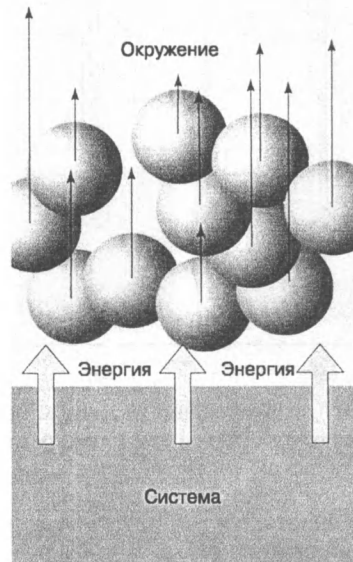


Рис. 2.5. Когда система совершает работу, она вызывает упорядоченное движение частиц внешней среды. Например, атомы, изображенные на рисунке, могут принадлежать поднимаемому грузу. При упорядоченном движении атомов падающего груза совершается работа над системой.

атомов груза в результате усиливает тепловое движение в газе. Наблюдая падение груза, т. е. направленное движение составляющих его атомов, говорят, что совершается работа, хотя в результате усиливается тепловое движение.

Революционным открытием в физике начала XX в. стали представления о *квантовании энергии*, согласно которым любая частица обладает определенным набором «энергетических уровней». Чем тяжелее частица и сложнее ее пространственная конфигурация, тем ближе расположены эти энергетические уровни. Число частиц N_i , находящихся при температуре T в состоянии с энергией E_i в термически равновесной системе из N частиц, выражается с помощью *распределения Больцмана*:

$$N_i = \frac{N e^{-E_i/kT}}{q}, \quad q = \sum_i e^{-E_i/kT},$$

где k — *постоянная Больцмана*, фундаментальная константа, равная $1.381 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$. Постоянная Больцмана связана с универсальной газовой постоянной соотношением $R = N_A k$, где N_A — число Авогадро. Одна из причин, по которым газовая постоянная появляется во многих выражениях, включая и те, которые не имеют никакого отношения к газам, заключается в том, что на самом деле там в неявном виде фигурирует постоянная k . Согласно распределению Больцмана, заселенность энергетических уровней уменьшается по экспоненте с увеличением энергии, так что большинство частиц находятся

в состояниях с низкими энергиями, и только часть — в состояниях с высокой энергией. При интерпретации этого уравнения следует проявлять осторожность, так как может существовать несколько энергетических уровней с одной и той же энергией; в таких случаях говорят, что уровни энергии вырождены. Функция q называется *суммой по состояниям*, она играет центральную роль в расчетах термодинамических функций (см. гл. 19).

2.2. Первый закон термодинамики

В термодинамике полная энергия системы называется ее **внутренней энергией** U . Внутренняя энергия представляет собой сумму кинетической и потенциальной энергий молекул, составляющих систему¹⁾. Мы обозначаем ΔU изменение внутренней энергии при переходе системы из начального состояния с энергией U_i в конечное состояние с энергией U_f :

$$\Delta U = U_f - U_i. \quad [2.1]$$

Внутренняя энергия является **функцией состояния** в том смысле, что ее значение зависит только от текущего состояния системы и не зависит от того, каким образом это состояние было достигнуто. Иными словами, эта величина — функция свойств, которые определяют данное состояние системы. Изменение любого параметра состояния (например, давления) приводит к изменению внутренней энергии. Внутренняя энергия является экстенсивной величиной.

Внутренняя энергия, теплота и работа измеряются в одних и тех же единицах — джоулях (Дж). Изменение мольной внутренней энергии обычно выражают в килоджоулях на моль ($\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Единица «джоуль», названная так в честь выдающегося ученого XIX в. Дж. П. Джоуля, определяется так:

$$1 \text{ Дж} = 1 \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2}.$$

Джоуль — сравнительно небольшая единица энергии: например, при каждом биении человеческого сердца выделяется энергия 1 Дж. В других разделах физической химии, в отличие от термодинамики, используются и иные единицы энергии. Так, 1 электрон-вольт (1 эВ) определяют как кинетическую энергию, которую приобретает электрон при прохождении разности потенциалов 1 В; электрон-вольт соотносится с джоулем так: $1 \text{ эВ} = 0.16 \text{ аДж}$ (где $1 \text{ аДж} = 10^{-18} \text{ Дж}$). Многие процессы в химии характеризуются энергиями порядка нескольких электрон-вольт. Так, энергия отрыва электрона от атома натрия составляет около 5 эВ. Применяются также калории (кал) и килокалории (ккал):

$$1 \text{ кал} = 4.184 \text{ Дж}.$$

Энергии 1 кал достаточно, чтобы нагреть 1 г воды на 1°C .

¹⁾ Внутренняя энергия не включает кинетическую энергию, связанную с движением системы как целого, в частности кинетическую энергию движения Земли по орбите вокруг Солнца.

Молекулярная интерпретация 2.2. Внутренняя энергия газа

Связующим звеном между внутренней энергией и свойствами индивидуальных молекул является *теорема равнораспределения*. Эта теорема имеет две формулировки — качественную и количественную. Прежде чем сформулировать теорему, необходимо ввести понятие «квадратичного слагаемого». Этот термин в применении к энергии означает, что некоторый энергетический вклад в общую энергию системы пропорционален квадрату переменной, в качестве которой выступает, например, координата или скорость. Так, кинетическая энергия движущегося в пространстве атома с массой m равна

$$E_k = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2.$$

Соответственно есть три квадратичных вклада в энергию. Теорема равнораспределения утверждает, что для совокупности молекул, находящихся в состоянии термического равновесия при температуре T , на каждый квадратичный член в среднем приходится энергия $\frac{1}{2}kT$, где k — постоянная Больцмана (см. разд. «Молекулярная интерпретация 2.1»). Теорема равнораспределения следует из классической механики, и она справедлива только в тех случаях, когда можно пренебречь квантовыми эффектами. Ее вполне можно использовать для описания поступательного и вращательного движения, но она не выполняется для колебательного движения. При 25°C $\frac{1}{2}kT = 2$ эДж (где 1 эДж = 10^{-21} Дж), или около 13 мэВ.

В соответствии с теоремой равнораспределения, средняя энергия, приходящаяся на одну степень свободы движения, равна $\frac{1}{2}kT$. Следовательно, средняя энергия атомов составляет $\frac{3}{2}kT$ и полная энергия газа (без учета потенциальной энергии) равна $\frac{3}{2}NkT$ или $\frac{3}{2}nRT$. Таким образом, можно написать

$$U_m = U_m(0) + \frac{3}{2}RT.$$

Здесь $U_m(0)$ — мольная внутренняя энергия при $T = 0$, когда все виды движений заморожены, так что единственный вклад во внутреннюю энергию вносит внутренняя структура атомов. Согласно написанному уравнению, внутренняя энергия идеального газа линейно возрастает с увеличением температуры. При 25°C $\frac{3}{2}RT = 3.7$ кДж · моль $^{-1}$, поэтому вклад поступательного движения в мольную внутреннюю энергию монократного газа составляет около 4 кДж · моль $^{-1}$ (оставшаяся часть связана с внутренней структурой атомов).

Так как потенциальная энергия взаимодействия атомов (или молекул) идеального газа равна нулю, его внутренняя энергия не зависит от того, насколько близко расположены частицы друг к другу. Следовательно, внутренняя энергия не зависит от объема, занимаемого идеальным газом. С точки зрения математики это означает, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0.$$

Потенциальная энергия взаимодействия молекул в конденсированной фазе вносит вклад во внутреннюю энергию. К сожалению, до сих пор не удалось получить простые выражения, которые описывали бы этот вклад в общем виде. Тем не менее, исходя из молекулярных представлений, можно сделать вывод, что при повышении температуры внутренняя энергия системы увеличивается по мере возбуждения различных видов движения составляющих ее частиц.

Упражнение 2.1. Оцените вклад вращательного и поступательного движений в мольную внутреннюю энергию нелинейной молекулы.

$$[U_m = U_m(0) + 3RT; 3RT = 7.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}]$$

а) Сохранение энергии

Экспериментально было обнаружено, что внутреннюю энергию системы можно увеличить, совершая над ней работу или нагревая ее. Хотя способ передачи энергии регистрируется визуально (подъем или опускание груза свидетельствуют о передаче энергии путем совершения работы, в то время как плавление льда во внешней среде указывает на перенос энергии в форме теплоты), для системы способ передачи энергии не имеет значения. *Теплота и работа представляют собой эквивалентные способы изменения внутренней энергии системы.* Система подобна банку: она принимает депозиты в любом виде, но хранит их в форме внутренней энергии. Экспериментально был установлен еще один важный факт: если система изолирована от окружения, ее внутренняя энергия не изменяется. Итогом этих наблюдений является формулировка первого закона термодинамики:

Внутренняя энергия изолированной системы остается постоянной.

Мы не можем использовать систему для совершения работы, а затем, изолировав систему на месяц, обратиться к ней снова, ожидая, что за это время система вернулась в прежнее состояние и способна опять совершить ту же самую работу. Доказательством этого положения является невозможность создания вечного двигателя первого рода (машины, которая совершала бы работу без потребления топлива или какого-нибудь другого источника энергии).

Эти рассуждения можно обобщить следующим образом. Если обозначить работу, совершаемую над системой, как w^1 , а передаваемую ей теплоту как q , то общее изменение внутренней энергии ΔU составит

$$\Delta U = q + w. \quad (2.2)$$

Уравнение (2.2) представляет собой математическую формулировку первого закона термодинамики, который устанавливает эквивалентность теплоты и работы и постоянство внутренней энергии изолированной системы (для которой $q = 0$ и $w = 0$). Согласно этому уравнению, изменение внутренней энергии замкнутой системы равно энергии, переносимой через границу в виде теплоты или работы. Оно выражает «принцип приобретения»: $w > 0$ или $q > 0$, если энергия передается системе посредством совершения над ней работы или в форме теплоты, и $w < 0$ или $q < 0$, когда система теряет энергию, совершая работу или отдавая теплоту. Другими словами, мы определяем знак изменения энергии при совершении работы или передаче теплоты с точки зрения изменения состояния системы.

Пояснение 2.1.

Если электромотор каждую секунду производит 15 кДж энергии в виде механической работы и теряет 2 кДж в форме теплоты, отдаваемой окружению, то изменение внутренней энергии мотора каждую секунду составляет

$$\Delta U = -2 \text{ кДж} - 15 \text{ кДж} = -17 \text{ кДж}.$$

¹⁾ Здесь принята система обозначений Планка: буквой w обозначается работа, совершаемая над системой. Тогда работу расширения надо записывать в виде $dw = -p dV$. Обычно используют другую систему обозначений: положительной считают работу, совершаемую системой. Тогда $dw = p dV$ и уравнение (2.2) запишется в виде $\Delta U = q - w$. — Прим. ред.

Предположим, что для сжатия пружины требуется совершить работу 100 кДж, но при этом 15 кДж рассеивается во внешней среде в форме теплоты. Изменение внутренней энергии пружины составит

$$\Delta U = +100 \text{ кДж} - 15 \text{ кДж} = +85 \text{ кДж}.$$

б) Формальное обоснование первого закона

Данная нами формулировка первого закона подходит для решения многих задач термодинамики. Однако в ней есть несколько моментов, требующих уточнения. Один из них — способ определения и измерения «теплоты». В этом разделе дана более сложная, углубленная версия первого закона и показано, как уравнение (2.2) может быть получено более строго. Так как последующий материал не зависит от излагаемого в этом разделе, его можно пропустить и перейти сразу к разделу «Работа и теплота».

Начнем с того, что допустим, будто неясно, что такое «энергия». Предположим, что единственное известное нам понятие — это работа, поскольку мы можем наблюдать, как поднимается и опускается груз во внешней среде. Изменяя расстояние, пройденное грузом, мы можем рассчитать совершенную при этом работу. В этом разделе работа будет основной измеряемой величиной, и через нее мы определим энергию и теплоту, а также сформулируем первый закон термодинамики. При этом воспользуемся понятиями температуры и состояния, вводимыми нулевым законом (разд. 1.1), а также понятиями адиабатических и диатермических оболочек.

Экспериментально показано, что в адиабатической системе данного состава увеличение температуры на одну и ту же величину достигается за счет одного и того же количества любого вида работы, совершенной над системой. Так, если над системой произведена механическая работа 1 кДж (например, при перемешивании вещества вращающимися лопастями) или равная ей электрическая работа (при прохождении электрического тока через нагреватель) и т. д., то во всех случаях произойдет одинаковое увеличение температуры. Наблюдения подобного рода можно обобщить в виде следующей формулировки первого закона термодинамики:

Работа, которую необходимо совершить над адиабатической системой, чтобы перевести ее из одного определенного состояния в другое определенное состояние, одна и та же независимо от вида производимой работы.

Эта формулировка совершенно отлична от той, которую мы дали прежде, но по сути они эквивалентны. Далее мы покажем, как из нее следует уравнение (2.2).

Предположим, что над адиабатической системой совершается работа w_{ad} , в результате чего она переходит из начального состояния i в конечное f . Эта работа может быть любого вида (механической или электрической) и может приводить к переходу системы через различные промежуточные состояния

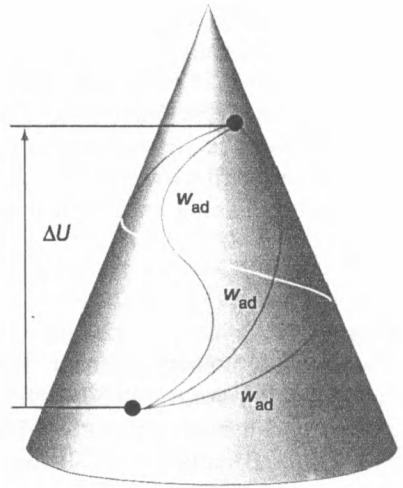


Рис. 2.6. Обнаружено, что одним и тем же изменением состояния адиабатической системы отвечает одно и то же количество работы, независимо от ее вида. Такая независимость свидетельствует о существовании функции состояния — внутренней энергии. Изменение внутренней энергии подобно изменению высоты при восхождении на гору: она не зависит от пути восхождения.

(различные температуры и давления, например). Если бы мы не знали о существовании первого закона термодинамики, то могли бы подумать, что каждый путь (способ) перехода из одного состояния в другое характеризуется своим значением w_{ad} , так что следовало бы писать w_{ad} (механическая) или w_{ad} (электрическая). Однако первый закон определяет, что w_{ad} не зависит от пути перехода и определяется только начальным и конечным состояниями системы. То же происходит при восхождении на гору: высота подъема не зависит от пути движения (рис. 2.6). При восхождении на гору можно приписать каждой точке горы определенное число, высоту A , и выразить высоту подъема h как разность соответствующих величин A :

$$h = A_f - A_i = \Delta A.$$

Тот факт, что при подъеме в гору величина h не зависит от пути восхождения, свидетельствует о существовании функции состояния A . Первый закон термодинамики имеет точно такой же смысл. Независимость w_{ad} от пути перехода свидетельствует о том, что каждому состоянию системы можно приписать некоторую величину — назовем ее «внутренней энергией» U — и выразить работу через разность внутренних энергий:

$$w_{ad} = U_f - U_i = \Delta U. \quad [2.3]$$

Это уравнение также показывает, что можно определить изменение внутренней энергии системы, измеряя работу, которую необходимо совершить для изменения состояния адиабатической системы.

в) Механическое определение теплоты

Предположим, что теплоизоляция системы нарушена и оболочка является диатермической. Теперь при переходе от начального состояния i к конечному f (тем же, что и в случае адиабатической оболочки) система будет все время

находиться в термическом контакте с внешней средой. Изменение внутренней энергии будет таким же, как и прежде (поскольку U является функцией состояния), но совершаемая при этом работа станет другой. Так, если для изменения состояния адиабатической системы требуется совершить работу в 42 кДж, то для такого же изменения состояния системы с диатермической оболочкой необходимо затратить уже 50 кДж работы. Эта разница *определяется* как теплота, поглощаемая системой в ходе процесса:

$$q = w_{\text{ad}} - w. \quad [2.4]$$

В данном случае $q = 42\text{кДж} - 50\text{кДж} = -8\text{кДж}$, т. е. 8 кДж энергии покинуло систему в виде теплоты. Таким образом, получилось чисто механическое определение теплоты через работу. Способ нахождения работы по высоте падения груза известен из курса физики, так что теперь найден метод измерения теплоты с помощью совершаемой работы.

Наконец, можно привести уравнение (2.4) к более привычному виду. Так как уже известно, что ΔU (по определению) равно w_{ad} , выражение для количества энергии, сообщаемой системе в виде теплоты, приобретает вид $q = \Delta U - w$. А эта формула эквивалентна уравнению (2.2), математической формулировке первого закона термодинамики, которая обсуждалась в предыдущих разделах.

Работа и теплота

Если сосредоточить внимание на бесконечно малых изменениях состояния (например, бесконечно малом изменении температуры) и бесконечно малых изменениях внутренней энергии dU , то можно перейти к использованию в термодинамике разнообразных вычислительных методов. Так, если работа, совершаемая над системой, равна dw , а энергия, переданная ей в форме теплоты, составляет dq , вместо уравнения (2.2) мы получим

$$dU = dq + dw. \quad (2.5)$$

Используя уравнение (2.5), мы сможем соотнести величины dq и dw с параметрами процессов, происходящих во внешней среде.

2.3. Работа расширения

Начнем этот параграф с обсуждения **работы расширения**, которая совершается при изменении объема. Этот вид работы включает и работу расширения газа, когда он возвращается к атмосферному давлению. Многие химические реакции сопровождаются выделением или поглощением газов (как, например, при термическом распаде карбоната кальция или сгорании октана), так что термодинамические характеристики таких реакций зависят от работы, которую эти газы могут совершить. Термин «работа расширения» включает в себя также и работу, связанную с уменьшением объема, т. е. сжатием.

а) Общее определение работы

Расчет работы расширения начнем с определения, которое дается в курсе общей физики. Согласно ему, работа, необходимая для перемещения тела на расстояние dz против силы величиной F , равна

$$dw = -F dz. \quad [2.6]$$

Знак минус указывает, что при перемещении тела против внешней силы система совершает работу, тем самым уменьшая свою внутреннюю энергию. Рассмотрим схему, изображенную на рис. 2.7; пусть одна стенка системы представляет собой невесомый, жесткий, движущийся без трения, идеально подогнанный поршень с площадью поверхности A . Если внешнее давление составляет p_{ex} , сила, действующая на внешнюю поверхность поршня, равна $F = p_{\text{ex}}A$. В этом случае при расширении системы поршень смещается на dz против внешнего давления p_{ex} и совершается работа $dw = -p_{\text{ex}}Adz$. Но Adz — это изменение объема dV в процессе расширения. Следовательно, работа, производимая при расширении системы на dV против давления p_{ex} , равна

$$dw = -p_{\text{ex}} dV. \quad (2.7)$$

Чтобы получить полную работу, совершаемую при изменении объема от V_i до V_f , надо проинтегрировать это выражение в соответствующих пределах:

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} p_{\text{ex}} dV. \quad (2.8)$$

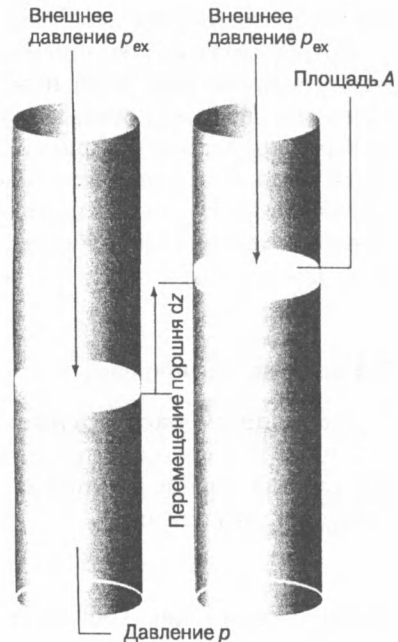


Рис. 2.7. Когда поршень площадью A перемещается на расстояние dz , он покрывает объем $dV = Adz$. Внешнее давление p_{ex} эквивалентно весу груза, положенного на поршень, так что сила, препятствующая расширению, равна $F = p_{\text{ex}}A$.

Таблица 2.1. Различные виды работ^{а)}

Вид работы	dw	Примечание	Единицы измерения ^{б)}
Расширение	$-p_{\text{ex}} dV$	p_{ex} — внешнее давление dV — изменение объема	Па м^3
Увеличение поверхности	$\gamma d\sigma$	γ — коэффициент поверхностного натяжения $d\sigma$ — изменение площади поверхности	$\text{Н} \cdot \text{м}^{-1}$ м^2
Растяжение	$f dl$	f — сила натяжения dl — изменение длины	Н м
Электрическая	ϕdq	ϕ — электрический потенциал dq — изменение заряда	В Кл

^{а)} В общем виде работа, совершаемая системой, может быть выражена формулой $dw = -Fdz$, где F — «обобщенная сила», а dz — «обобщенное перемещение».

^{б)} Работа измеряется в джоулях (Дж): $1 \text{ Н} \cdot \text{м} = 1 \text{ Дж}$ и $1 \text{ В} \cdot \text{Кл} = 1 \text{ Дж}$.

Сила $p_{\text{ex}}A$, действующая на поршень, эквивалентна весу груза, который может быть поднят при расширении системы. Если система сжимается, то справедлива аналогия с опусканием груза, и уравнение (2.8) также можно использовать, но в этом случае $V_f < V_i$. Важно отметить, что в любом случае именно внешнее давление определяет величину работы. Этот слегка озадачивающий вывод как бы противоречит тому, что сжатие препятствует газ, находящийся *внутри* сосуда. Однако при сжатии газа способность *окружения* совершать работу уменьшается на величину, определяемую весом опускающегося груза, и именно эта энергия передается системе.

Другие виды работы (например, электрическую), которые в дальнейшем будем называть **полезной или дополнительной работой**, описывают аналогичными выражениями, в которых один из множителей является интенсивным параметром (например, давление), а другой — экстенсивным (изменение объема). Некоторые виды работы перечислены в табл. 2.1. В данном разделе будет продолжено рассмотрение работы, связанной с изменением объема, — работы расширения, и показано, какую полезную информацию можно извлечь из уравнения (2.7).

б) Свободное расширение

Под **свободным расширением** понимают расширение против нулевой внешней силы. Условием его является $p_{\text{ex}} = 0$. В соответствии с уравнением (2.7), для каждой стадии расширения $dw = 0$. Следовательно, общая работа при свободном расширении

$$w = 0. \quad (2.9)$$

Иными словами, никакой работы при этом не совершается. Примером такого вида расширения является расширение в вакуум.

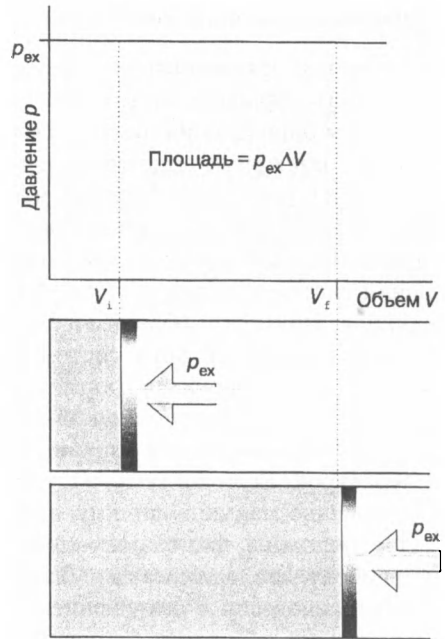


Рис. 2.8. Работа, совершаемая газом при расширении против постоянного внешнего давления p_{ex} , численно равна выделенной площади на индикаторной диаграмме.

в) Расширение против постоянного давления

Теперь предположим, что при расширении внешнее давление постоянно. Например, поршень находится под атмосферным давлением, которое не меняется в процессе расширения системы. В качестве химического примера можно привести расширение газа, образующегося в ходе химической реакции. В этом случае уравнение (2.8) можно преобразовать, вынося постоянное давление p_{ex} за знак интеграла:

$$w = -p_{\text{ex}} \int_{V_i}^{V_f} dV = -p_{\text{ex}}(V_f - V_i).$$

Следовательно, если обозначить изменение объема как $\Delta V = V_f - V_i$, то

$$w = -p_{\text{ex}} \Delta V. \quad (2.10)$$

Этот результат проиллюстрирован графически на рис. 2.8 с учетом того, что интеграл можно интерпретировать как площадь¹⁾. Величина w , которая обозначается как $|w|$, равна площади прямоугольника, расположенного ниже горизонтальной линии $p = p_{\text{ex}}$ между вертикалями, соответствующими значениям начального и конечного объемов. График в координатах p, V , используемый для расчета работы расширения, называется **индикаторной диаграммой**; Джеймс Уатт был первым, кто воспользовался такими диаграммами для объяснения некоторых особенностей работы своей паровой машины.

¹⁾ Действительно, значение интеграла $\int_a^b f(x) dx$ численно равно площади под кривой $f(x)$ между $x = a$ и $x = b$.

г) Обратимое расширение

Обратимым изменением в термодинамике называют изменение, которое может быть обращено при бесконечно малом изменении переменной. Ключевым в этом определении является словосочетание «бесконечно малое», которое углубляет обиходное понятие слова «обратимый» в смысле «нечто, способное изменить направление». Говорят, что система находится в состоянии **равновесия** с внешней средой, если бесконечно малое изменение условий в каком-либо направлении приведет к соответствующему бесконечно малому изменению состояния системы, а при устранении воздействия система вернется в исходное состояние. Примером обратимого процесса является рассмотренное выше термическое равновесие двух систем при одной и той же температуре. В этом случае перенос энергии в форме теплоты между двумя системами обратим, так как, если температура какой-либо системы понижается на бесконечно малую величину, сразу же возникает поток энергии в сторону системы с меньшей температурой. Если же температура одной из равновесных систем повышается на бесконечно малую величину, энергия уходит из нагретой системы.

Предположим, что газ ограничен поршнем и внешнее давление p_{ex} равно внутреннему давлению газа p . Такая система находится в состоянии механического равновесия с окружением (см. разд. 1.1), так как бесконечно малое изменение давления в любом направлении вызовет изменение объема в противоположном направлении. Если внешнее давление понизится на бесконечно малую величину, газ слегка расширится. Если же внешнее давление возрастет на бесконечно малую величину, газ немного сожмется. В каждом случае изменение обратимо с точки зрения термодинамики. Если же разность внешнего и внутреннего давлений имеет конечную величину, то бесконечно малое изменение p_{ex} не приведет к тому, что оно станет меньше давления газа, и направление процесса не изменится. Такая система не находится в состоянии механического равновесия с внешней средой, и расширение термодинамически необратимо.

Чтобы расширение происходило обратимо, надо создать такие условия, при которых p_{ex} было бы равно p на каждой стадии процесса. На практике это равенство может быть достигнуто при постепенном удалении грузиков с поверхности поршня, с тем чтобы направленная вниз сила тяжести груза всегда уравнивалась направленной вверх силой, создаваемой давлением газа. При условии $p_{\text{ex}} = p$ уравнение (2.7) преобразуется к виду

$$dw = -p_{\text{ex}} dV = -p dV. \quad (2.11)_{\text{обр}}$$

(Уравнения, справедливые только для обратимых процессов, помечены подстрочным индексом «обр».) В полученном выражении давление внутри системы входит в выражение для работы, потому что процесс происходит обратимо и давления p_{ex} и p равны. Таким образом, полную работу обратимого расширения можно рассчитать по формуле

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (2.12)_{\text{обр}}$$

Чтобы взять это интеграл, надо знать зависимость давления газа от объема сосуда, в который он заключен. В гл. 1 были приведены различные уравнения

состояния газа; используя их, можно выразить p через V и оценить значение интеграла.

д) Обратимое изотермическое расширение

Рассмотрим обратимое изотермическое расширение идеального газа. Изотермичность процесса достигается с помощью теплового контакта с окружением (например, если система помещена в термостат). Так как уравнение состояния идеального газа имеет вид $pV = nRT$, то на каждой стадии процесса $p = nRT/V$, где V — текущее значение объема. При изотермическом расширении температура T постоянна, поэтому ее (вместе с n и R) можно вынести за знак интеграла. Таким образом, работа обратимого изотермического расширения идеального газа от V_i до V_f при температуре T равна

$$w = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}. \quad (2.13)_{\text{обр}}$$

Если конечный объем больше, чем начальный (расширение газа), то логарифмическая функция в уравнении (2.13) положительна и работа $w < 0$. В этом случае система совершает работу над внешней средой, и внутренняя энергия системы уменьшается в результате совершенной работы¹⁾. Это уравнение также показывает, что чем выше температура, тем больше величина производимой работы при одном и том же изменении объема. Чем больше внутреннее давление газа, тем большее внешнее давление надо приложить к системе, чтобы достичь обратимости процесса.

Результаты расчетов можно представить в виде индикаторной диаграммы, так как величина работы численно равна площади криволинейной трапеции под изотермой $p = nRT/V$ (рис. 2.9). Эта фигура включает прямоугольник, соответствующий работе при необратимом расширении газа против постоянного внешнего давления между теми же значениями начального и конечного объема, как и в случае обратимого расширения. Видно, что при обратимом расширении совершается большая работа (площадь больше), так как близость значений внешнего и внутреннего давлений на каждой стадии процесса гарантирует, что ни одно из толчковых усилий не затрачивается впустую. Нельзя получить работу большую, чем при обратимом процессе, поскольку увеличение внешнего давления даже на бесконечно малую величину на каждой стадии процесса приведет к сжатию газа. Отсюда можно сделать вывод, что вследствие некоторых силовых потерь при условии $p > p_{\text{ex}}$, *максимальная работа при переходе системы из определенного начального состояния в определенное конечное состояние вдоль некоторого пути достигается при обратимом переходе.*

Итак, можно считать, что установлена связь между обратимостью и максимальной работой в случае расширения идеального газа. Позднее (в разд. 4.5в)

¹⁾ Позднее мы увидим, что существует компенсирующий приток энергии в форме теплоты, и поэтому внутренняя энергия идеального газа при его изотермическом расширении остается постоянной.

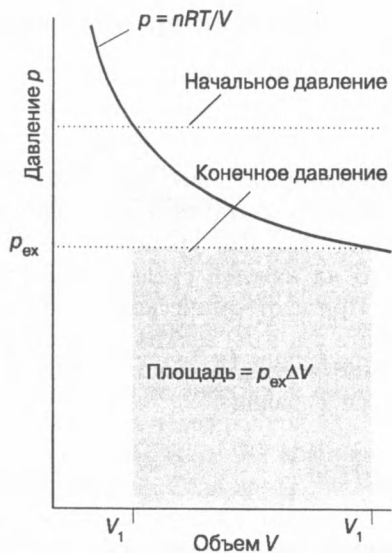


Рис. 2.9. Работа, совершаемая идеальным газом при обратимом изотермическом расширении, численно равна площади криволинейной трапеции, ограниченной изотермой $p = nRT/V$. Работа, совершаемая при необратимом расширении против того же конечного давления, равна площади более темного прямоугольника. Отметим, что работа при обратимом расширении больше, чем при необратимом.

будет показано, что этот вывод справедлив для любых веществ и для всех видов работы.

Пример 2.1. Расчет работы при образовании газа.

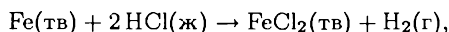
Рассчитайте работу, производимую при взаимодействии 50 г железа с HCl в (а) закрытом сосуде фиксированного объема, (б) открытом сосуде при 25°C .

Методика решения. Нам необходимо определить величину изменения объема и тип процесса. Если в ходе реакции не происходит изменения объема, работа расширения отсутствует, хотя процесс протекает. Если система расширяется, преодолевая постоянное внешнее давление, работу можно рассчитать по уравнению (2.10). Если в результате химической реакции конденсированная фаза превращается в газ, ее объем пренебрежимо мал по сравнению с объемом газа.

Ответ. В случае (а) объем не изменяется, работа не совершается и $w = 0$. В случае (б) газ выделяется в окружающую атмосферу, и значит, $w = -p_{\text{ex}}\Delta V$. Мы можем пренебречь первоначальным объемом реагентов, так как конечный объем образующегося газа намного больше, и $\Delta V = V_f - V_i \approx V_f = nRT/p_{\text{ex}}$, где n — количество молей образующегося H_2 . Следовательно,

$$w = -p_{\text{ex}}\Delta V \approx -p_{\text{ex}} \times \frac{nRT}{p_{\text{ex}}} = -nRT.$$

Согласно уравнению реакции



1 моль H_2 образуется из 1 моля Fe , и n соответствует количеству молей реагирующего Fe . Так как молярная масса Fe равна $55.85 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, то совершаемая работа

$$w \approx -\frac{50 \text{ г}}{55.85 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} \times (8.3145 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}) \times (298.15 \text{ К}) \approx -2.2 \text{ кДж}.$$

Система (реакционная смесь) совершает работу 2.2 кДж, преодолевая атмосферное давление.

Примечание. Отметим, что (для данной идеальной газовой системы) величина внешнего давления не оказывает влияния на результат расчетов: чем меньше давление, тем больший объем занимает газ, и эти два эффекта компенсируют друг друга.

Упражнение 2.2. Рассчитайте работу расширения, которая производится при разложении 50 г воды в электролизере при постоянном давлении и 25 °С.

[−10 кДж]

2.4. Теплообмен

В общем случае изменение внутренней энергии системы можно записать в следующем виде:

$$dU = dq + dw_{\text{exp}} + dw_e, \quad (2.14)$$

где dw_e означает дополнительную работу (е от «extra» — сверх чего-нибудь), кроме работы расширения dw_{exp} . Например, dw_e может быть электрической работой переноса заряда в цепи. При постоянном объеме система не может совершать работу расширения, поэтому $dw_{\text{exp}} = 0$. Если система не способна произвести никакую дополнительную работу (например, электрохимический элемент не соединен с электромотором), тогда и $dw_e = 0$. В этом случае

$$dU = dq \quad (\text{постоянный объем, отсутствие дополнительной работы}). \quad (2.15)$$

Перепишем это выражение в виде $dU = dq_V$, где подстрочный индекс означает процесс при постоянном объеме. Для конечных изменений

$$\Delta U = q_V. \quad (2.16)$$

Отсюда следует, что измеряя энергию, поступающую в систему при постоянном объеме в форме теплоты ($q > 0$) или отдаваемую ею окружению ($q < 0$) при изменении состояния системы, мы фактически измеряем изменение внутренней энергии этой системы.

а) Калориметрия

Калориметрия — учение о переносе тепла в ходе физических и химических процессов. **Калориметр** — устройство для измерения переносимого тепла. Наиболее простым устройством для измерения ΔU является **адиабатический калориметр-бомба** (рис. 2.10). Процесс, который предполагается исследовать, — это может быть и химическая реакция — инициируется внутри сосуда постоянного объема, так называемой «бомбы». Бомбу погружают в водяную баню с перемешиваемой водой, и все это устройство представляет собой калориметр. Сам калориметр также погружают во внешнюю водяную баню. Температуру воды внутри калориметра и во внешней бане контролируют, поддерживая ее постоянной в ходе опыта. Такая конструкция обеспечивает отсутствие тепловых потерь вследствие теплообмена калориметра и окружения (бани), и поэтому данный калориметр является адиабатическим.

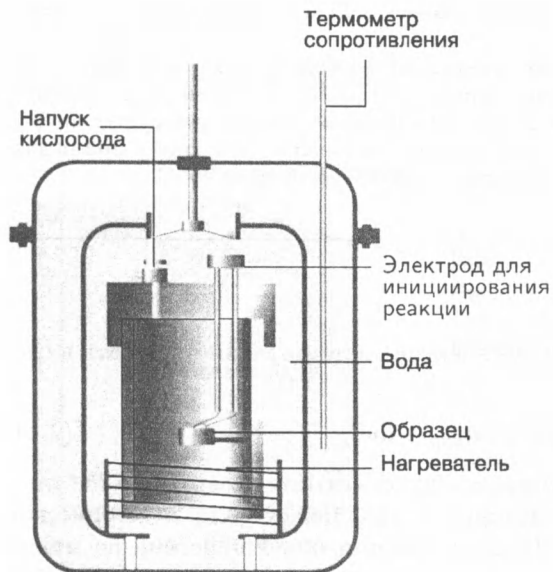


Рис. 2.10. Калориметрическая бомба постоянного объема. На рисунке изображена общая схема калориметра (теплоемкость которого должна быть известна). Собственно «бомба» — центральный сосуд, достаточно прочный, чтобы выдержать высокое давление. Для создания адиабатических условий калориметр погружают в водяную баню, температура которой в процессе сгорания образца непрерывно изменяется в соответствии с температурой калориметра.

Изменение температуры ΔT калориметра пропорционально количеству теплоты, которое выделяется или поглощается в ходе реакции. Следовательно, измеряя ΔT , можно определить q_V и, значит, ΔU . Переход от ΔT к q_V обычно проводят, калибруя калориметр по известным (стандартным) тепловым эффектам некоторых процессов и рассчитывая значение **постоянной калориметра** — коэффициента пропорциональности C в уравнении

$$q = C\Delta T. \quad (2.17)$$

Постоянную калориметра можно найти, пропуская через нагреватель ток I от источника с известной разностью потенциалов φ за определенный промежуток времени t :

$$q = I\varphi t. \quad (2.18)$$

Можно также определить C при сжигании определенной навески вещества (обычно используют бензойную кислоту), тепловой эффект сгорания которой измерен ранее. Если C известно, интерпретировать наблюдаемое повышение температуры как результат выделения энергии не представляет труда.

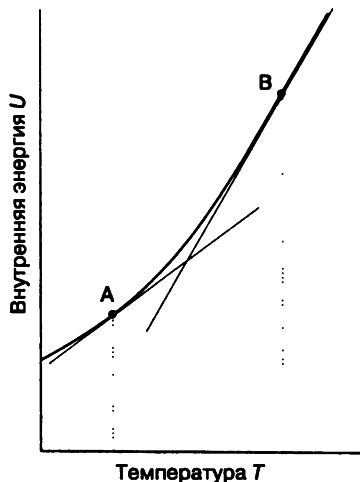
Пояснение 2.2.

Если ток 10.0 А от источника 12 В пропускать в течение 300 с, то, согласно уравнению (2.17), количество энергии, выделяющейся в виде теплоты, равно

$$q = (10.0 \text{ А}) \times (12 \text{ В}) \times (300 \text{ с}) = 3.6 \times 10^4 \text{ А} \cdot \text{В} \cdot \text{с} = 36 \text{ кДж},$$

поскольку $1 \text{ А} \cdot \text{В} \cdot \text{с} = 1 \text{ Дж}$. Если при этом температура повышается на 5.5 К, то постоянная калориметра равна $C = (36 \text{ кДж}) / (5.5 \text{ К}) = 6.5 \text{ кДж} \cdot \text{К}^{-1}$.

Рис. 2.11. Увеличение внутренней энергии при повышении температуры; этот график показывает изменение внутренней энергии в процессе нагревания при постоянном объеме. Наклон графика в любой точке кривой (на рисунке изображены касательные в точках А и В) представляет собой теплоемкость системы при постоянном объеме и данной температуре. Обратите внимание, что в соответствии с изображенным графиком теплоемкость в точке В больше, чем в А.



б) Теплоемкость

При повышении температуры внутренняя энергия вещества возрастает. Степень возрастания зависит от условий, в которых происходит нагревание вещества; в данном разделе будут рассматриваться процессы при постоянном объеме. Например, это может быть газ в сосуде фиксированного объема. Если зависимость внутренней энергии от температуры изобразить графически, то получится кривая, подобная представленной на рис. 2.11. Наклон кривой в каждой точке представляет собой **теплоемкость** системы при данной температуре. **Теплоемкость при постоянном объеме** обозначают C_V и формально определяют как частную производную от внутренней энергии по температуре при постоянном объеме¹⁾:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (2.19)$$

Частная производная представляет собой наклон кривой, рассчитанный при условии постоянства всех переменных, кроме одной²⁾. В общем случае внутренняя энергия изменяется при варьировании и объема, и температуры, но нас интересует только зависимость ее от температуры, так как объем остается постоянным (рис. 2.12).

Теплоемкость является экстенсивным свойством: теплоемкость 100 г воды, например, в 100 раз больше теплоемкости 1 г воды (т. е. количество теплоты, необходимое для нагревания 100 г вещества до той же самой температуры, в 100 раз больше, чем для 1 г вещества). **Мольной теплоемкостью при постоянном объеме** $C_{V,m}$ называют теплоемкость одного моля вещества, и

¹⁾ Если система может изменять состав, то необходимо различать значения теплоемкости C_V при равновесном и при заданном составе. В этой главе рассматриваются только индивидуальные вещества, поэтому влияние состава на C_V можно не учитывать.

²⁾ Информация о частных производных приведена в приложении 1 (ч. 3).

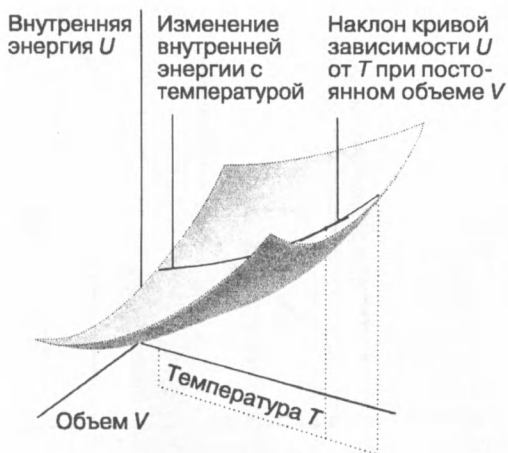


Рис. 2.12. Поверхность внутренней энергии как функции температуры и объема. Кривая, изображающая зависимость внутренней энергии от температуры при фиксированном объеме, получается при пересечении поверхности внутренней энергии и плоскости постоянного объема, параллельной оси T . Наклон этой кривой в каждой точке — частная производная $(\partial U/\partial T)_V$.

она является интенсивной величиной (как и все мольные величины). Теплоемкость $C_{V,m}$ большинства многоатомных газов близка к $25 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. В некоторых случаях бывает необходимо знать **удельную теплоемкость** вещества, которая представляет собой теплоемкость, деленную на массу образца, обычно выраженную в граммах. Удельная теплоемкость воды при комнатной температуре равна приблизительно $4 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$. В общем случае теплоемкость зависит от температуры и уменьшается при ее понижении. Однако в узких температурных интервалах и при температурах не ниже комнатной это изменение незначительно, так что в первом приближении (при не очень точных расчетах) можно считать, что теплоемкость не зависит от температуры.

Пояснение 2.3.

Теплоемкость одноатомного идеального газа можно рассчитать, используя выражение для внутренней энергии, приведенное в разд. «Молекулярная интерпретация 2.2». Подставляя $U_m = U_m(0) + \frac{3}{2}RT$ в уравнение (2.19), получаем

$$C_{V,m} = \frac{\partial}{\partial T} \left(U_m(0) + \frac{3}{2}RT \right) = \frac{3}{2}R. \quad (2.20)$$

Численно $C_{V,m}$ равна $12.47 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

С помощью теплоемкости можно связать изменение внутренней энергии с изменением температуры в системе с постоянным объемом. Из уравнения (2.19) следует

$$dU = C_V dT \quad (\text{при постоянном объеме}). \quad (2.21a)$$

Таким образом, бесконечно малое изменение внутренней энергии пропорционально бесконечно малому изменению температуры, и коэффициентом пропорциональности является теплоемкость при постоянном объеме. Если теплоемкость не зависит от температуры во всем представляющем интерес интервале

температур, то конечное изменение внутренней энергии ΔU пропорционально конечному изменению температуры ΔT :

$$\Delta U = C_V \Delta T \quad (\text{при постоянном объеме}). \quad (2.216)$$

Так как изменение внутренней энергии равно теплоте, переданной при постоянном объеме (уравнение (2.16)), последнее уравнение можно переписать в виде

$$q_V = C_V \Delta T. \quad (2.22)$$

На этом равенстве основан простой способ измерения теплоемкости образца: измеряются количество теплоты, поглощенное образцом, и соответствующее повышение температуры. Отношение количества поглощенной теплоты к разности температур и есть теплоемкость образца.

Большая величина теплоемкости означает, что данное количество теплоты вызовет лишь небольшое повышение температуры (образец имеет большую емкость по отношению к теплоте). Бесконечно большое значение теплоемкости означает, что сколько бы теплоты ни подводили к системе, ее температура не изменится. При фазовом переходе (например, кипении воды) температура вещества не увеличивается, несмотря на поглощение теплоты (энергия используется для осуществления эндотермического фазового превращения — в данном случае испарения воды — а не для повышения температуры), поэтому при температуре фазового перехода теплоемкость вещества обращается в бесконечность. Свойства теплоемкости вблизи температуры фазового превращения более подробно рассмотрены в разд. 6.7.

2.5. Энтальпия

Если объем системы может меняться, то изменение внутренней энергии не равно количеству теплоты, сообщенного системе. В этом случае некоторая часть энергии, переданной в виде теплоты, возвращается во внешнюю среду в виде работы расширения (рис. 2.13), и поэтому dU меньше, чем dq . Однако сейчас мы покажем, что в такой ситуации количество теплоты, отданное системе, равно изменению другой термодинамической характеристики системы — энтальпии H .

а) Определение энтальпии

Энтальпию H определяют как

$$H = U + pV, \quad [2.23]$$

где p — давление в системе, V — ее объем. Так как U , p и V — функции состояния, то и энтальпия также является функцией состояния. Следовательно, как для любой другой функции состояния, приращение энтальпии ΔH при переходе системы из начального состояния в конечное не зависит от пути перехода.

Несмотря на то что энтальпия определена, на первый взгляд, довольно произвольно, она играет важную роль в термохимии. Например, в обосновании 2.1 показано, что из уравнения (2.23) следует, что *изменение энтальпии равно*

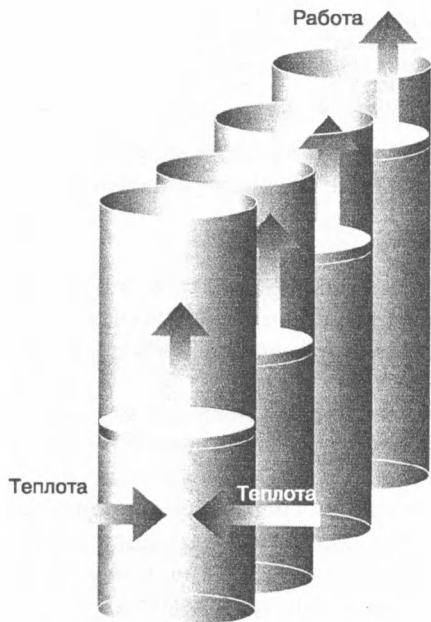


Рис. 2.13. Если на систему действует постоянное давление, в результате чего может изменяться ее объем, часть энергии, поступающая в систему в виде теплоты, возвращается во внешнюю среду в виде работы. В этом случае изменение внутренней энергии меньше, чем количество энергии, переданной в форме теплоты.

количеству теплоты, переданному системе при постоянном давлении (при отсутствии всех видов работ, кроме работы расширения):

$$dH = dq \quad (\text{постоянное давление, нет дополнительной работы}). \quad (2.24a)$$

Для конечного изменения

$$\Delta H = q_p. \quad (2.24b)$$

Обоснование 2.1.

При некотором бесконечно малом изменении состояния системы U изменяется до $U + dU$, p — до $p + dp$, V — до $V + dV$, так что согласно уравнению (2.23) H меняется от $U + pV$ до

$$H + dH = (U + dU) + (p + dp)(V + dV) = U + dU + pV + p dV + V dp + dp dV.$$

Последнее слагаемое представляет собой произведение двух бесконечно малых величин, и поэтому им можно пренебречь. Учитывая, что стоящая в правой части равенства сумма $U + pV = H$, получаем следующее выражение для изменения энтальпии H :

$$H + dH = H + dU + p dV + V dp.$$

Следовательно¹⁾,

$$dH = dU + p dV + V dp.$$

¹⁾ Этот же результат получается, если к H применить правило дифференцирования произведения двух функций: $d(fg) = f dg + g df$.

Если в последнем равенстве произвести замену $dU = dq + dw$, то придем к выражению

$$dH = dq + dw + p dV + V dp.$$

Если система находится в состоянии механического равновесия с внешней средой при давлении p и совершает только работу расширения, можно написать $dw = -p dV$ и получить в результате

$$dH = dq + V dp.$$

Будем считать, что нагревание системы происходит при постоянном давлении (т. е. $dp = 0$), тогда

$$dH = dq \quad (\text{постоянное давление, нет дополнительной работы}),$$

что совпадает с уравнением (2.24a).

Согласно уравнениям (2.24), если система находится при постоянном давлении и совершается только работа расширения, то изменение энтальпии равно количеству энергии, переданному системе в форме теплоты. Например, если мы передаем 36 кДж энергии через электрический нагреватель, помещенный в открытый сосуд с водой, то энтальпия воды увеличится на 36 кДж, и ее изменение можно записать как $\Delta H = +36$ кДж.

б) Измерение изменения энтальпии

Изменение энтальпии можно измерить калориметрически, определяя изменение температуры при протекании физических или химических процессов в калориметре при постоянном давлении. Калориметр, предназначенный для изучения процессов при постоянном давлении, называется **калориметром постоянного давления**. Простейший прибор такого типа — термически изолированный сосуд, давление в котором равно атмосферному: количество теплоты, выделяющейся в ходе реакции, определяют по результатам измерения температуры содержимого этого сосуда. Для изучения тепловых эффектов реакций окисления используют **адиабатический пламенный калориметр**, в котором измеряется повышение температуры ΔT при сгорании данного количества вещества в атмосфере чистого кислорода (рис. 2.14). Другой способ определения ΔH заключается в измерении изменения внутренней энергии с помощью калориметрической бомбы с последующим пересчетом полученных значений ΔU к ΔH . Так как твердые и жидкие вещества имеют небольшие молярные объемы, для них величина pV_m настолько мала, что молярная энтальпия и молярная внутренняя энергия практически одинаковы ($H_m = U_m + pV_m \approx U_m$). Следовательно, если в процессе участвуют только твердые или жидкие вещества, то можно положить $\Delta H = \Delta U$. С точки зрения физики это означает, что если процесс сопровождается незначительным изменением объема, то система совершает над окружением пренебрежимо малую работу, и поэтому энергия, сообщенная системе в форме теплоты, полностью сохраняется у системы. Более точные результаты можно получить с помощью **дифференциального сканирующего калориметра (ДСК)**, принцип работы которого объясняется в дополнении 2.1.

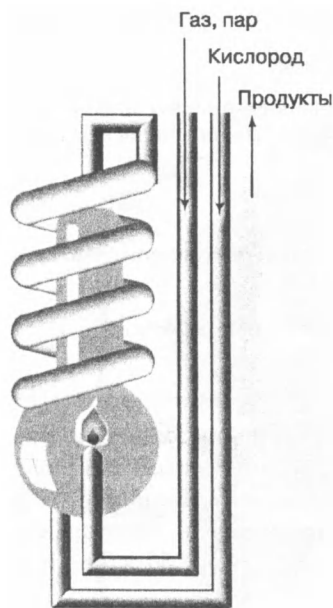


Рис. 2.14. Адиабатический пламенный калориметр сгорания состоит из изображенной части, погруженной в баню с перемешиваемой водой. В ходе опыта регистрируют повышение температуры при сгорании известного количества вещества в пламени горелки.

Дополнение 2.1. Дифференциальная сканирующая калориметрия

Дифференциальный сканирующий калориметр (ДСК) измеряет количество теплоты, которое выделяется или поглощается исследуемым веществом при физических или химических превращениях. Определение «дифференциальный» отражает тот факт, что поведение образца сравнивается с поведением эталонного вещества, которое не испытывает превращений в условиях эксперимента. Определение «сканирующий» отражает тот факт, что анализ проводится в динамическом режиме, т. е. температура образца и эталона систематически изменяется (т. е. сканируется) в течение опыта.

Дифференциальный сканирующий калориметр состоит из двух небольших камер, нагреваемых с постоянной скоростью с помощью источника тока. Температура T в любой момент времени t при линейном сканировании рассчитывается по формуле

$$T = T_0 + \alpha t,$$

где T_0 — начальная температура, α — скорость сканирования температуры (в кельвинах в секунду, $\text{K} \cdot \text{с}^{-1}$). С помощью компьютера контролируется мощность теплового потока от источника постоянного тока для поддержания одинаковой температуры обеих камер калориметра в ходе опыта (см. рис. Д2.1).

При протекании в камере с исследуемым образцом физического или химического превращения, сопровождающегося выделением или поглощением теплоты, должна существенно изменяться температура образца. Чтобы поддерживать температуры обеих камер одинаковыми, в ходе процесса необходимо отводить или подводить к ней избыточное количество теплоты. Например, в

Рис. Д2.1. Дифференциальный сканирующий калориметр. Образец и эталонное вещество нагреваются в отдельных, но одинаковых металлических сосудах. На выходе регистрируется разница в мощности тепловых потоков, необходимая для поддержания одинаковой температуры обоих сосудов.



ходе эндотермического процесса температура образца по сравнению с эталоном падает, так что для достижения одинаковых температур обеих камер требуется более сильный нагрев исследуемого вещества. Обычно избыточное количество теплоты $q_{p,ex}$, сообщаемое образцу при сканировании по температуре, интерпретируют как теплоемкость образца при постоянном давлении C_p . Далее будет показано, что такая интерпретация приводит к простому способу расчета изменения энтальпии вещества.

Если при некоторой температуре T с веществом не происходит ни физических, ни химических превращений, можно написать выражение для расчета количества теплоты, передаваемой образцу, как $q_p = C_p \Delta T$ (уравнение (2.29)), где $\Delta T = T - T_0$ (предполагается, что теплоемкость C_p не зависит от температуры). При протекании каких-либо процессов для достижения одинаковой температуры обеих камер калориметра требуется сообщить образцу дополнительное количество теплоты $q_p + q_{p,ex}$. Если записать теплоемкость образца как $C_p + C_{p,ex}$, то

$$q_p + q_{p,ex} = (C_p + C_{p,ex}) \Delta T.$$

Отсюда следует, что

$$C_{p,ex} = \frac{q_{p,ex}}{\Delta T} = \frac{q_{p,ex}}{\alpha t} = \frac{P_{ex}}{\alpha}.$$

Здесь $P_{ex} = q_{p,ex}/t$ — дополнительная тепловая мощность, которую надо подвести от источника тока для выравнивания температур камер с образцом и эталоном.

ДСК-Кривая, также называемая *термограммой*, представляет собой график зависимости P_{ex} или $C_{p,ex}$ от температуры T (см. рис. Д2.2). Широкий пик на термограмме соответствует процессу теплопоглощения. Согласно уравнению (2.27), изменение энтальпии в ходе этого процесса составляет

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,ex} dT.$$

Здесь T_1 и T_2 — температуры начала и окончания процесса соответственно. Это соотношение показывает, что изменение энтальпии численно равно площади под кривой $C_{p,ex} = f(T)$. С помощью ДСК можно определять изменения энтальпии образцов массой до 0.5 мг, что является существенным достижением

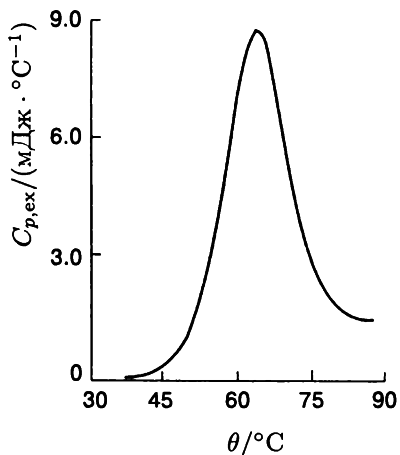


Рис. Д2.2. Термограмма белка убикитина при $\text{pH} = 2.45$. Белок сохраняет нативную структуру до приблизительно 45°C , а затем претерпевает эндотермическое конформационное превращение. (По В. Chowdhry and S. LeHarne, *J. Chem. Educ.* **74**, 236 (1997).)

по сравнению с бомбовыми или пламенными калориметрами, для которых требуются навески в несколько граммов вещества.

Дифференциальная сканирующая калориметрия широко используется в химической промышленности для анализа полимеров и в биохимических лабораториях для оценки стабильности белков, нуклеиновых кислот и мембран. Большие молекулы, в частности синтетических полимеров или биополимеров, образуют сложные трехмерные структуры в результате межмолекулярных, например водородных или гидрофобных, взаимодействий (см. гл. 22). Разрушение таких связей представляет собой эндотермический процесс, который можно изучать с помощью ДСК. Так, в соответствии с приведенной на рис. Д2.2 термограммой, белок убикитин сохраняет природную структуру до 45°C . При более высоких температурах белок претерпевает эндотермические конформационные превращения, в результате которых утрачивается его трехмерная структура. Те же самые принципы положены в основу изучения стабильности и устойчивости синтетических полимеров.

Вопросы для обсуждения

1. На многих термограммах (см., например, рис. Д2.2) наблюдается изменение положения базовой линии в интервале температур от T_1 до T_2 . Объясните это явление.

2. Представьте себе, что у вас есть образец чистого полимера Р и образец Р, только что синтезированного в промышленном реакторе и загрязненного примесями. Предложите способ использования дифференциальной сканирующей калориметрии для определения состава этого образца, т. е. нахождения процентного соотношения чистого полимера Р и примесей.

Дополнительная литература

- В. Chowdhry and S. LeHarne, Simulation and analysis of differential scanning calorimetry output: Protein unfolding studies. *J. Chem. Educ.*, **74**, 236 (1997).
 D. A. Skoog, F. J. Holler, and T. A. Neiman, *Principles of instrumental analysis*. Harcourt, Philadelphia (1998).

Пример 2.2. Взаимосвязь между ΔH и ΔU .

Изменение внутренней энергии при превращении 1.0 моля CaCO_3 в форме кальцита в арагонит равно $+0.21$ кДж. Рассчитайте изменение энтальпии при фазовом переходе и изменение внутренней энергии, если давление равно 1.0 бар. Плотности кальцита и арагонита равны 2.71 и 2.93 г \cdot см $^{-3}$ соответственно.

Методика решения. Отправная точка при решении задачи — соотношение между энтальпией вещества и его внутренней энергией (уравнение (2.23)). Разница между ними выражается через давление и разность мольных объемов. Последнюю можно рассчитать, зная молярную массу M и удельные плотности обеих модификаций ρ по формуле $\rho = M/V_m$.

Ответ. Изменение энтальпии при фазовом переходе

$$\begin{aligned}\Delta H &= H(\text{арагонит}) - H(\text{кальцит}) = \{U(a) + pV(a)\} - \{U(\kappa) + pV(\kappa)\} \\ &= \Delta U + p\{V(a) - V(\kappa)\} = \Delta U + p\Delta V.\end{aligned}$$

Объем 1.0 моля CaCO_3 (100 г) (арагонита) равен 34 см 3 , а 1.0 моля CaCO_3 (кальцита) — 37 см 3 . Следовательно,

$$p\Delta V = (1.0 \times 10^5 \text{ Па}) \times (34 - 37) \times 10^{-6} \text{ м}^3 = -0.3 \text{ Дж}$$

(так как $1 \text{ Па} \cdot \text{м}^3 = 1 \text{ Дж}$). Отсюда

$$\Delta H - \Delta U = -0.3 \text{ Дж},$$

что составляет всего 0.1% от величины ΔU .

Примечание. Обычно допустимо пренебречь разницей между энтальпией и внутренней энергией конденсированной фазы. Исключение представляют очень высокие давления, когда величина pV становится заметной и ею пренебречь уже нельзя.

Упражнение 2.3. Рассчитайте разницу между ΔH и ΔU при превращении 1.0 моля серого олова (плотность 5.75 г \cdot см $^{-3}$) в белое олово (плотность 7.31 г \cdot см $^{-3}$) при давлении 10.0 бар. При 298 К $\Delta H = +2.1$ кДж.

$$[\Delta H - \Delta U = -4.4 \text{ Дж}]$$

Энтальпию идеального газа можно выразить через его внутреннюю энергию с помощью уравнения состояния $pV = nRT$ и определения H :

$$H = U + pV = U + nRT. \quad (2.25)^\circ$$

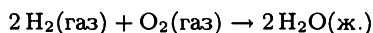
Из уравнения (2.25) следует, что изменение энтальпии реакции, в ходе которой образуются или поглощаются газы, равно

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT, \quad (2.26)^\circ$$

где Δn_g — изменение количества молекул газа (в молях) в результате реакции.

Пояснение 2.4.

В случае реакции



$\Delta n_g = -3$ моля, так как 3 моля молекул газовой фазы заменяются 2 молями молекул жидкой фазы, и при 298 К изменения энтальпии и внутренней энергии системы связаны между собой соотношением

$$\Delta H - \Delta U = (-3 \text{ моля}) \times RT \approx -7.4 \text{ кДж.}$$

Обратите внимание, что разность выражается в кДж, а не в Дж, как в примере 2.2. Изменение энтальпии меньше, чем изменение внутренней энергии, так как в результате реакции образуется жидкость, система сжимается, и, несмотря на выделение теплоты, энергия из внешней среды возвращается в систему.

Пример 2.3. Расчет изменения энтальпии.

Вода нагревается до кипения при давлении 1.0 атм. Было обнаружено, что при пропускании тока 0.50 А от источника 12 В в течение 300 с через сопротивление, находящееся в термическом контакте с водой, испаряется 0.798 г воды. Рассчитайте изменение мольных внутренней энергии и энтальпии в точке кипения (373.15 К).

Методика решения. Так как испарение происходит при постоянном давлении, изменение энтальпии равно количеству теплоты, переданному нагревателем. Следовательно, стратегия решения задачи такова: рассчитываем количество отданной нагревателем теплоты (по формуле $q = I\varphi t$), принимаем это значение за изменение энтальпии, а затем, разделив его на количество испарившихся молекул H_2O , получаем соответствующую мольную величину. Чтобы перейти от изменения энтальпии к изменению внутренней энергии, допускаем, что пар является идеальным газом и используем уравнение (2.26).

Ответ. Изменение энтальпии равно

$$\Delta H = q_p = (0.50 \text{ A}) \times (12 \text{ V}) \times (300 \text{ с}) = +1.8 \text{ кДж.}$$

Так как 0.798 г воды составляют 0.0443 моля H_2O , мольная энтальпия испарения H_2O равна

$$\Delta H_m = + \frac{1.8 \text{ кДж}}{0.0443 \text{ моль}} = +41 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

В ходе процесса $\text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{газ})$ изменение количества молекул газа равно $\Delta n_g = +1$ моль, поэтому

$$\Delta U_m = \Delta H_m - RT = +38 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Примечание. Знак плюс перед положительной величиной ставится, чтобы подчеркнуть увеличение внутренней энергии или энтальпии. Обратите внимание, что изменение внутренней энергии меньше, чем изменение энтальпии; требуется определенная энергия, чтобы «раздвинуть» окружающую атмосферу и освободить место для образующегося пара.

Упражнение 2.4. Мольная энтальпия испарения бензола в точке кипения (353.25 К) равна 30.8 кДж \cdot моль⁻¹. Оцените изменение мольной внутренней энергии в процессе испарения. В течение какого времени необходимо пропускать ток 0.50 А от того же источника 12 В, чтобы испарился образец с массой 10 г?

$$[+27.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}, 660 \text{ с}]$$

Для измерения энтальпии и внутренней энергии можно также использовать некалориметрические методы (см. гл. 9 и 10).

в) Изменение энтальпии с температурой

Энтальпия вещества увеличивается при повышении температуры. Соотношение между ними зависит от условий (например, постоянное давление или постоянный объем). Наиболее важным условием является постоянство давления;

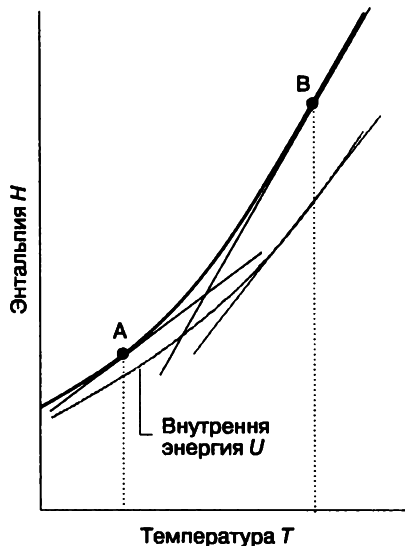


Рис. 2.15. Наклон кривой, изображающей зависимость энтальпии системы от температуры при постоянном давлении, представляет собой теплоемкость при постоянном давлении. Наклон кривой может изменяться с температурой; соответственно изменяется и теплоемкость. Так, теплоемкость системы в точках A и B имеет различные значения. Для газов график температурной зависимости энтальпии идет круче, чем график внутренней энергии, и $C_{p,m}$ больше, чем $C_{v,m}$.

наклон графика зависимости энтальпии от температуры при постоянном давлении представляет собой **теплоемкость при постоянном давлении C_p** (рис. 2.15). Формально

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (2.27)$$

Теплоемкость при постоянном давлении аналогична теплоемкости при постоянном объеме, она также является экстенсивным свойством.¹⁾ **Мольная теплоемкость при постоянном давлении $C_{p,m}$** — теплоемкость, отнесенная к молью вещества; она является интенсивным свойством.

Теплоемкость при постоянном давлении используют, чтобы связать между собой изменения энтальпии и температуры. Для бесконечно малого изменения температуры

$$dH = C_p dT \quad (\text{постоянное давление}). \quad (2.28a)$$

Если в представляющем интерес температурном интервале теплоемкость постоянна, то для конечного приращения температуры

$$\Delta H = C_p \Delta T \quad (\text{постоянное давление}). \quad (2.28b)$$

Так как увеличение энтальпии равно количеству теплоты, переданному при постоянном давлении, последнее уравнение можно переписать в иной форме:

$$q_p = C_p \Delta T. \quad (2.29)$$

¹⁾ Как и в случае C_V , если система может изменять состав, необходимо различать равновесные величины и значения функции при фиксированном составе. Так как в этой главе рассматриваются только индивидуальные вещества, это обстоятельство можно не учитывать.

Таблица 2.2. Температурные зависимости молярных теплоемкостей $C_{p,m}/(\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}) = a + bT + c/T^2$

	a	$b/(10^{-3} \text{К}^{-1})$	$c/(10^5 \text{К}^2)$
С (тв., графит)	16.86	4.77	-8.54
CO ₂ (газ)	44.22	8.79	-8.62
H ₂ O(ж.)	75.29	0	0
N ₂ (газ)	28.58	3.77	-0.50

а) Дополнительные данные приведены в приложении 3 (ч. 3).

Это выражение показывает нам, как можно измерить теплоемкость образца: определенное количество теплоты передается системе при постоянном давлении (например, вещество находится в открытом сосуде и может свободно расширяться), и регистрируется повышение температуры.

Зависимостью теплоемкости от температуры можно иногда пренебречь, если рассматриваемый температурный интервал невелик: это приближение с хорошей степенью точности выполняется для одноатомных идеальных газов (например, благородных газов). Однако в большинстве случаев эту зависимость приходится учитывать, и для аппроксимации часто используют полиномиальную функцию

$$C_{p,m} = a + bT + \frac{c}{T^2}. \quad (2.30)$$

Эмпирические параметры a , b и c не зависят от температуры. Их значения для некоторых веществ приведены в табл. 2.2.

Пример 2.4. Оценка увеличения энтальпии при повышении температуры.

Рассчитайте изменение молярной энтальпии N₂ при нагревании его от 25 до 100 °С. Используйте данные о температурной зависимости теплоемкости, приведенные в табл. 2.2.

Методика решения. Так как теплоемкость N₂ изменяется с температурой, нельзя воспользоваться уравнением (2.28б) (при выводе которого предполагалось постоянство теплоемкости вещества). Следовательно, надо использовать уравнение (2.28а), подставив в него выражение для температурной зависимости теплоемкости (уравнение (2.30)) и интегрируя полученную функцию в пределах от 25 до 100 °С.

Ответ. Обозначим для удобства обе температуры как T_1 (298 К) и T_2 (373 К). Искомый интеграл

$$\int_{H(T_1)}^{H(T_2)} dH = \int_{T_1}^{T_2} \left(a + bT + \frac{c}{T^2} \right) dT$$

Обратите внимание, как определяются пределы интегрирования в обеих частях равенства: интегрирование по H в левой части ведется от $H(T_1)$ — значения H при T_1 до $H(T_2)$ — значения H при T_2 , в то время как справа пределы интегрирования соответствуют границам температурного интервала T_1 и T_2 . Используя табличные интегралы

$$\int dx = x + \text{const}, \quad \int x dx = \frac{1}{2}x^2 + \text{const}, \quad \int \frac{dx}{x^2} = -\frac{1}{x} + \text{const},$$

получаем

$$H(T_2) - H(T_1) = a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}b(T_2^2 - T_1^2) - c\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right).$$

Подставляя в это выражение численные данные, рассчитываем энтальпию азота

$$H(373 \text{ K}) = H(298 \text{ K}) + 2.20 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Если бы было сделано предположение, что теплоемкость азота постоянна и равна $29.14 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ (значение, рассчитанное по уравнению (2.30) при 25°C), то получилось бы, что энтальпии отличаются на $2.19 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Упражнение 2.5. При очень низких температурах теплоемкость твердых веществ пропорциональна T^3 , и можно написать $C_p = aT^3$. Рассчитайте изменение энтальпии такого вещества при нагревании его от 0 до температуры T (если T близко к 0).

$$[\Delta H = \frac{1}{4}aT^4]$$

г) Соотношение между теплоемкостями

Большинство систем, нагреваемых при постоянном давлении, расширяется. Такие системы совершают работу над окружением, и поэтому некоторое количество энергии, переданное им в виде теплоты, возвращается обратно во внешнюю среду. В результате вещество нагревается в меньшей степени, чем при постоянном объеме. Меньшее увеличение температуры соответствует большей теплоемкости, и поэтому можно сделать вывод, что в большинстве случаев *теплоемкость системы при постоянном давлении больше, чем теплоемкость при постоянном объеме.*

Для идеального газа соотношение между двумя теплоемкостями имеет простой вид:

$$C_p - C_V = nR. \quad (2.31)^\circ$$

(Это соотношение выведено в разд. 3.5.) Отсюда следует, что молярная теплоемкость идеального газа при постоянном давлении приблизительно на $8 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ больше, чем при постоянном объеме. Так как молярная теплоемкость при постоянном объеме одноатомного газа равна приблизительно $12 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, эта разница весьма значительна, и ее следует принимать во внимание.

2.6. Адиабатические процессы

Теперь давайте попробуем количественно оценить изменения, происходящие при адиабатическом расширении идеального газа. Очевидно, следует ожидать понижения температуры: так как работа совершается, внутренняя энергия уменьшается, следовательно, температура рабочего газа понижается. С молекулярной точки зрения это означает, что при совершении работы уменьшается кинетическая энергия молекул газа, вследствие чего уменьшается средняя скорость их движения, и в результате понижается температура.

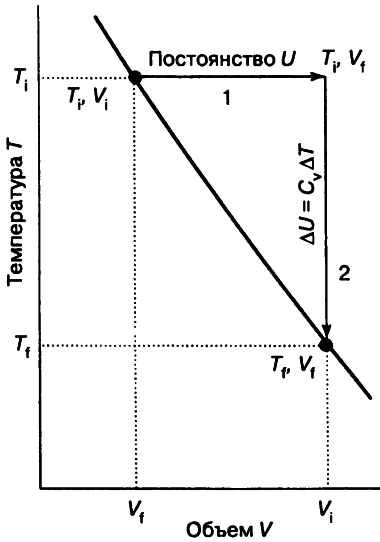


Рис. 2.16. Переход системы из состояния с одними значениями температуры и объема в состояние с другими их значениями можно представить как результат двух процессов. В первом процессе система расширяется при постоянной температуре; при этом ее внутренняя энергия не изменится, если система — идеальный газ. Во втором процессе происходит уменьшение температуры при постоянном объеме. Общее изменение внутренней энергии равно сумме соответствующих изменений в каждом процессе.

а) Работа адиабатического процесса

Изменение внутренней энергии идеального газа при одновременном изменении температуры от T_i до T_f и объема от V_i до V_f можно представить в виде суммы двух слагаемых, соответствующих каждому процессу в отдельности (рис. 2.16). На первом этапе меняется только объем, а температура остается постоянной, равной первоначальной. Поскольку, однако, внутренняя энергия идеального газа не зависит от занимаемого им объема, все изменение внутренней энергии происходит исключительно на втором этапе, когда меняется температура при постоянном объеме. Если принять, что теплоемкость не зависит от температуры, изменение внутренней энергии составит

$$\Delta U = C_V(T_f - T_i) = C_V \Delta T. \quad (2.32)$$

Так как расширение происходит в адиабатических условиях, $q = 0$; учитывая, что $\Delta U = q + w$, получаем в этом случае $\Delta U = w_{\text{ад}}$. Индекс «ad» означает адиабатический процесс. Приравнивая значения ΔU в этих выражениях, приходим к равенству

$$w_{\text{ад}} = C_V \Delta T. \quad (2.33)^\circ$$

Следовательно, работа, совершаемая при адиабатическом расширении идеального газа, пропорциональна разности начальной и конечной температур. Этот результат соответствует молекулярным представлениям: поскольку средняя кинетическая энергия молекул пропорциональна T , изменение внутренней энергии, вызванное исключительно изменением температуры, должно быть пропорционально ΔT .

Чтобы использовать уравнение (2.33), нам надо выразить изменение температуры через изменение объема (которое известно). Наиболее важный случай адиабатического расширения (и единственный, который потребуется нам в

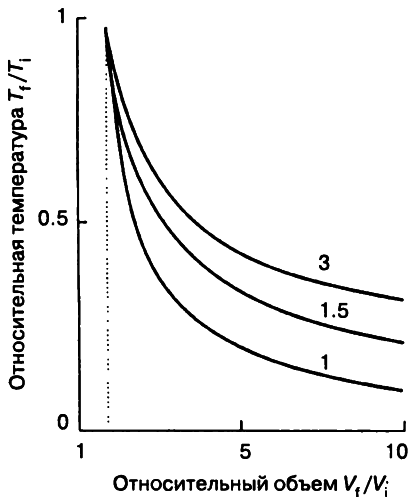


Рис. 2.17. Изменение температуры при обратимом адиабатическом расширении идеального газа. Каждая кривая отвечает разным значениям $c = C_{V,m}/R$. Обратите внимание, что для газов с меньшей мольной теплоемкостью температура падает более резко.

дальнейшем)—*обратимое* адиабатическое расширение, в ходе которого внешнее и внутреннее давления практически равны. При обратимом адиабатическом расширении начальная и конечная температуры связаны между собой соотношением

$$V_f T_f^c = V_i T_i^c, \quad c = \frac{C_{V,m}}{R}. \quad (2.34)_{\text{обр}}$$

Вывод этого уравнения приведен в обосновании 2.2, а соответствующий ему график изображен на рис. 2.17. Чтобы найти совершаемую системой работу, надо решить это уравнение относительно T_f

$$T_f = T_i \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{1/c}, \quad (2.35)_{\text{обр}}$$

рассчитать ΔT и подставить его в уравнение (2.33).

Обоснование 2.2.

Рассмотрим расширение газа, когда внешнее и внутреннее давления равны p (расширение обратимо, поэтому на каждой его стадии внутреннее и внешнее давления одинаковы). Работа, совершаемая при увеличении объема газа на dV , равна

$$dw = -p dV.$$

Известно, что для идеального газа

$$dU = C_V dT$$

(эта формула получается путем таких же рассуждений, как и при выводе уравнения (2.32)). Следовательно, для адиабатического процесса ($dq = 0$)

$$dU = dw + dq = dw,$$

и получается следующее выражение:

$$C_V dT = -p dV.$$

Так как рассматривается идеальный газ, p можно заменить на nRT/V , и поэтому получаем

$$C_V \frac{dT}{T} = -nR \frac{dV}{V}.$$

При интегрировании этого выражения учтем, что $T = T_i$ при $V = V_i$ в начале расширения и $T = T_f$ при $V = V_f$ в конце расширения. Следовательно,

$$C_V \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = -nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}.$$

(Считаем, что C_V не зависит от температуры.) Так как $\int dx/x = \ln x + \text{const}$, в результате интегрирования получаем

$$C_V \ln \frac{T_f}{T_i} = -nR \ln \frac{V_f}{V_i}.$$

Если обозначить $c = C_V/nR$, приходим к выражению

$$\ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)^c = \ln \left(\frac{V_i}{V_f} \right),$$

из которого следует уравнение (2.34).

Пояснение 2.5.

Рассмотрим обратимое адиабатическое расширение 0.020 моля Ar от 0.50 до 1.00 л при 25 °С. Мольная теплоемкость аргона равна 12.48 Дж · К⁻¹ · моль⁻¹, поэтому $c = 1.501$. Следовательно, из уравнения (2.35) получаем

$$T_f = (298 \text{ К}) \times \left(\frac{0.50 \text{ л}}{1.00 \text{ л}} \right)^{1/1.501} = 188 \text{ К}.$$

Таким образом, $\Delta T = -110 \text{ К}$, и, согласно уравнению (2.33), работа равна

$$w_{\text{ад}} = C_V \Delta T = (0.020 \text{ моля}) \times (12.48 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}) \times (-110 \text{ К}) = -27 \text{ Дж}.$$

Обратите внимание, что изменение температуры не зависит от массы газа, в отличие от работы.

Упражнение 2.6. Рассчитайте конечную температуру, совершенную работу и изменение внутренней энергии при обратимом адиабатическом расширении аммиака от 0.50 л до 2.00 л; остальные начальные условия такие же, как в предыдущей задаче.

$$[195 \text{ К}, -56 \text{ Дж}, -56 \text{ Дж}]$$

б) Отношение теплоемкостей и уравнение адиабаты

Теперь рассмотрим изменение давления в результате обратимого адиабатического расширения идеального газа. В обосновании 2.3 показано, что

$$pV^\gamma = \text{const}. \quad (2.36)_{\text{обр}}^{\circ}$$

Здесь отношение теплоемкостей γ вещества определяется как

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}. \quad [2.37]$$

Так как теплоемкость при постоянном давлении больше, чем теплоемкость при постоянном объеме, $\gamma > 1$. Для идеального газа, согласно уравнению (2.31),

$$\gamma = \frac{C_{V,m} + R}{C_{V,m}} = 1 + \frac{R}{C_{V,m}}. \quad (2.38)^\circ$$

Для одноатомного идеального газа $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$ (см. пояснение 2.3), поэтому $\gamma = \frac{5}{3}$. Для газа с нелинейными многоатомными молекулами (которые совершают как поступательные, так и вращательные движения) $C_{V,m} = 3R$, поэтому $\gamma = \frac{4}{3}$.

Обоснование 2.3.

Начальное и конечное состояния идеального газа подчиняются уравнению идеального газа независимо от того, какие с ним происходили изменения, поэтому можно использовать уравнение $pV = nRT$ и написать

$$\frac{p_i V_i}{p_f V_f} = \frac{T_i}{T_f}.$$

Однако ранее уже было установлено (уравнение (2.35)), что при обратимых адиабатических процессах изменения температуры происходят в соответствии с уравнением

$$\frac{T_i}{T_f} = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^{1/c} = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^{\gamma-1},$$

где мы использовали определение γ по формуле (2.37). Объединяя два последних выражения, получаем

$$p_i V_i^\gamma = p_f V_f^\gamma.$$

Отсюда следует, что $pV^\gamma = \text{const}$.

Кривая, выражающая зависимость давления от объема при обратимых адиабатических процессах, называется **адиабатой**, она изображена на рис. 2.18. Так как $\gamma > 1$, адиабата ($p \propto 1/V^\gamma$) идет круче изотермы ($p \propto 1/V$). Физической причиной такого различия является то, что при изотермическом процессе энергия поступает в систему в виде теплоты и поддерживает температуру постоянной, в результате чего давление не падает так резко, как при адиабатическом расширении.

Пояснение 2.6.

При обратимом адиабатическом расширении аргона (для которого $\gamma = \frac{5}{3}$) от 100 кПа до удвоения объема конечное давление будет равно

$$p_f = p_i \left(\frac{V_i}{V_f}\right)^\gamma = (100 \text{ кПа}) \times \left(\frac{1}{2}\right)^{5/3} = 31.5 \text{ кПа}.$$

При изотермическом удвоении объема конечное давление составит 50 кПа.

Термохимия

Учение о процессах выделения или поглощения теплоты при протекании химических реакций называется **термохимией**. Термохимия — это один из разделов термодинамики, так как реакционный сосуд и его содержимое образуют

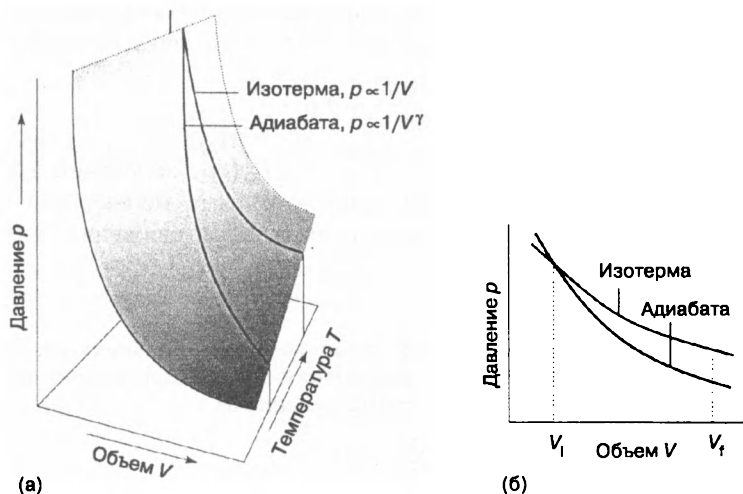


Рис. 2.18. Адиабата изображает зависимость давления от объема при обратимом адиабатическом расширении газа. (а) Адиабата идеального газа при обратимом расширении. (б) Обратите внимание, что в случае адиабаты происходит более резкое падение давления, чем при изотермическом процессе, так как, в отличие от изотермы, уменьшается и температура.

систему, и в результате химической реакции происходит обмен энергией между системой и окружением. Таким образом, калориметрию можно использовать для измерения количества теплоты, выделяющейся или поглощающейся в результате реакции, и отождествлять q с изменением внутренней энергии (если реакция протекает при постоянном объеме) или изменением энтальпии (если реакция осуществляется при постоянном давлении). Наоборот, если известны ΔU или ΔH реакции, можно найти, какое количество теплоты произведет эта реакция.

Выше уже указывалось, что процессы, в ходе которых выделяется теплота, называются экзотермическими, в отличие от эндотермических, сопровождающихся поглощением теплоты. Так как выделение теплоты означает уменьшение энтальпии системы (при постоянном давлении), можно дать определение экзотермическому процессу как процессу при постоянном давлении, для которого $\Delta H < 0$. И наоборот, так как при поглощении теплоты энтальпия возрастает, для эндотермического процесса при постоянном давлении характерно соотношение $\Delta H > 0$.

2.7. Изменение стандартной энтальпии

Обычно в справочных изданиях приводят величины изменений энтальпии процессов, протекающих при определенных стандартных условиях. В дальнейшем в большинстве случаев будем рассматривать **изменение стандартной**

Таблица 2.3. Стандартные энтальпии плавления и испарения при температуре фазового перехода $\Delta_{\text{trs}}H^\ominus/(\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1})^{\text{а}}$

	$T_{\text{пл}}/\text{К}$	<i>Плавление</i>	$T_{\text{кип}}/\text{К}$	<i>Испарение</i>
Ag	83.81	1.188	87.29	6.506
C ₆ H ₆	278.61	10.59	353.2	30.8
H ₂ O	273.15	6.008	373.15	40.656
				44.016 при 298 К
He	3.5	0.021	4.22	0.084

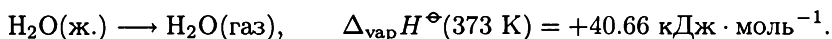
^а) Дополнительные данные приведены в приложении 3 (ч. 3).

энтальпии ΔH^\ominus , т. е. изменение энтальпии процесса, при котором исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартных состояниях:

За стандартное состояние вещества при данной температуре принимают состояние индивидуального вещества при давлении 1 бар.¹⁾

Например, стандартное состояние жидкого этанола при 298 К — чистый жидкий этанол при 298 К и 1 бар; стандартное состояние твердого железа при 500 К — чистое железо при 500 К и 1 бар. Изменение стандартной энтальпии для реакции или физического процесса представляет собой разность между энтальпией продуктов в их стандартных состояниях и энтальпией реагентов в их стандартных состояниях, когда все они находятся при одной и той же заданной температуре.

В качестве примера изменения стандартной энтальпии рассмотрим **стандартную энтальпию испарения** $\Delta_{\text{vap}}H^\ominus$, т. е. рассчитанное на 1 моль изменение энтальпии при превращении чистой жидкости, находящейся при давлении 1 бар, в газ ($p=1$ бар):



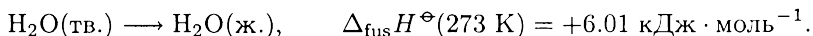
Из определения стандартной энтальпии следует, что она может быть отнесена к любой температуре. Однако обычно в качестве базовой выбирают температуру 298.15 К (т. е. 25.00 °С). В дальнейшем, если не оговорено иное, все приводимые в тексте термодинамические свойства будут относиться к этой температуре.

а) Энтальпии физических процессов

Изменение стандартной энтальпии при изменении физического состояния вещества называется **стандартной энтальпией фазового перехода** и обозначается как $\Delta_{\text{trs}}H^\ominus$ (табл. 2.3). Рассмотренная выше энтальпия испарения $\Delta_{\text{vap}}H^\ominus$ — один из примеров подобных величин. В качестве другого примера

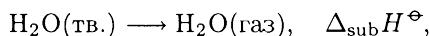
¹⁾ Определение стандартного состояния имеет более сложную форму для реального газа (разд. 5.5) и растворов (разд. 10.2).

можно привести стандартную энтальпию плавления $\Delta_{\text{fus}}H^\ominus$ — изменение энтальпии при превращении твердого вещества в жидкость:

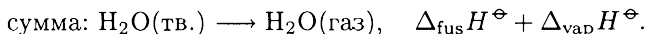
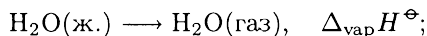
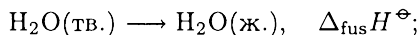


В этом случае, а также во многих других желательно знать изменение стандартной энтальпии как при температуре фазового перехода, так и при 298.15 К.

Так как энтальпия является функцией состояния, ее изменение не зависит от пути процесса. Это утверждение имеет решающее значение в термохимии, так как означает, что если начальное и конечное состояния системы совпадают, то, какие бы изменения ни происходили, величина ΔH^\ominus будет оставаться неизменной. Например, переход от кристаллического состояния к газообразному можно представить как сублимацию (прямое превращение твердого вещества в пар)



или как двухступенчатый процесс: сначала плавление, а затем — испарение образовавшейся жидкости:



Так как результаты для прямого и непрямого путей совпадают, полное изменение энтальпии будет одинаковым в обоих случаях (схема 1), и можно сделать вывод, что для процессов, происходящих при одной и той же температуре,

$$\Delta_{\text{sub}}H^\ominus = \Delta_{\text{fus}}H^\ominus + \Delta_{\text{vap}}H^\ominus. \quad (2.39)$$

Из этой формулы следует и другой вывод: при данной температуре энтальпия сублимации всегда больше энтальпии испарения, так как энтальпии плавления всех веществ положительны.

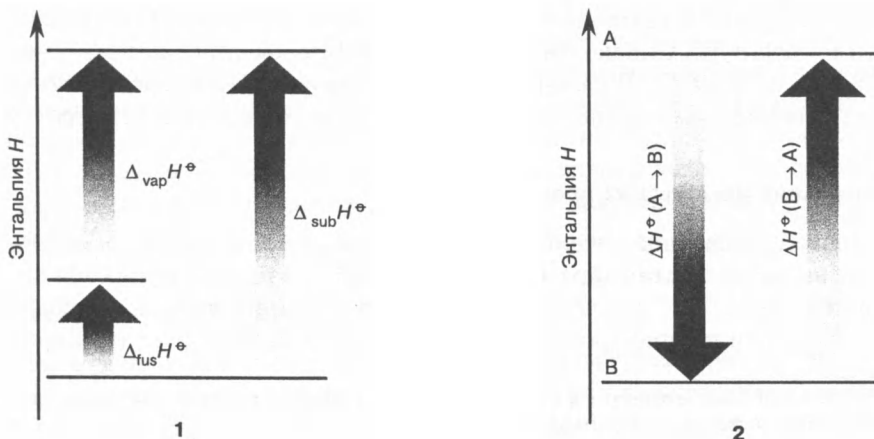


Таблица 2.4. Энтальпии превращений

Вид превращения	Процесс	Обозначение ^{а)}
Фазовый переход	фаза $\alpha \rightarrow$ фаза β	$\Delta_{\text{trs}}H$
Плавление	тв. \rightarrow ж.	$\Delta_{\text{fus}}H$
Испарение	ж. \rightarrow газ	$\Delta_{\text{vap}}H$
Сублимация (возгонка)	тв. \rightarrow газ	$\Delta_{\text{sub}}H$
Смешение	чистые вещества \rightarrow смесь	$\Delta_{\text{mix}}H$
Растворение	растворяемое вещество \rightarrow раствор	$\Delta_{\text{sol}}H$
Гидратация	$X^{\pm}(\text{газ}) \rightarrow X^{\pm}(\text{водн.})$	$\Delta_{\text{hyd}}H$
Атомизация	частицы (тв., ж., газ) \rightarrow атомы (газ)	$\Delta_{\text{at}}H$
Ионизация	$X(\text{газ}) \rightarrow X^{+}(\text{газ}) + e^{-}(\text{газ})$	$\Delta_{\text{ion}}H$
Присоединение электрона	$X(\text{газ}) + e^{-}(\text{газ}) \rightarrow X^{-}(\text{газ})$	$\Delta_{\text{eg}}H$
Реакция	реагенты \rightarrow продукты	$\Delta_{\text{r}}H$
Сгорание	соединение (тв., ж., газ) + $O_2(\text{газ})$ $\rightarrow CO_2(\text{газ}), H_2O(\text{ж.}, \text{газ})$	$\Delta_{\text{c}}H$
Образование	простые вещества \rightarrow соединение	$\Delta_{\text{f}}H$
Активация	реагенты \rightarrow активированный комплекс	$\Delta^{\ddagger}H$

^{а)} Рекомендация ИЮПАК. Обычно символ перехода указывается подстрочным индексом при ΔH , например ΔH_{trs} .

Поскольку H — функция состояния, справедливо следующее соотношение между изменениями энтальпии прямого и обратного процессов (эти величины должны отличаться только знаком) (схема 2):

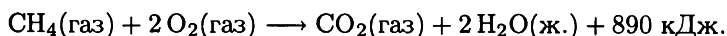
$$\Delta H^{\ominus}(A \rightarrow B) = -\Delta H^{\ominus}(B \rightarrow A). \quad (2.40)$$

Например, энтальпия испарения воды равна $+44 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 298 К, следовательно, энтальпия конденсации водяного пара при той же температуре составляет $-44 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Энтальпии различных процессов, встречающихся в термохимии, перечислены в табл. 2.4. В дальнейшем они будут неоднократно упоминаться при изложении материала.

б) Энтальпии химических реакций

Рассмотрим теперь изменения энтальпии в ходе химических реакций. Существуют два основных способа представления изменений энтальпии в химическом процессе. Один из них — **термохимическое уравнение**, объединяющее в себе уравнение химической реакции и соответствующее изменение стандартной энтальпии, взятое с противоположным знаком:



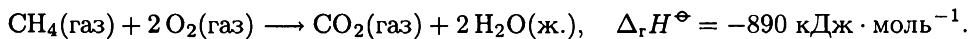
$\Delta H^\ominus = -890$ кДж — изменение энтальпии при превращении исходных веществ в стандартных состояниях в продукты также в стандартных состояниях:

чистые несмешанные исходные вещества в стандартных состояниях

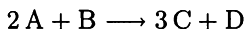
→ чистые, отделенные друг от друга продукты в стандартных состояниях.

За исключением ионных реакций в растворах, изменения энтальпии в процессах смешения и разделения пренебрежимо малы по сравнению с тепловыми эффектами самих реакций. В случае сгорания метана стандартная величина характеризует реакцию, в которой 1 моль чистого газообразного метана CH_4 при давлении 1 бар полностью реагирует с 2 молями чистого газообразного кислорода O_2 с образованием 1 моля CO_2 (чистого диоксида углерода при давлении 1 бар) и 2 молей H_2O (чистой жидкой воды при давлении 1 бар); приведенное численное значение относится к реакции при 298 К.

Второй способ представления энтальпии реакции сводится к отдельной записи уравнения реакции и **стандартной энтальпии реакции** $\Delta_r H^\ominus$. Например, для реакции сгорания метана:



Для реакции



величина стандартной энтальпии определяется уравнением

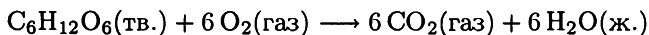
$$\Delta_r H^\ominus = \{3H_m^\ominus(\text{C}) + H_m^\ominus(\text{D})\} - \{2H_m^\ominus(\text{A}) + H_m^\ominus(\text{B})\},$$

где $H_m^\ominus(\text{J})$ — стандартная мольная энтальпия J-го вещества при данной температуре. Обратите внимание, что отнесение энтальпии реакции к 1 молю следует непосредственно из того факта, что в написанном выше выражении фигурируют мольные энтальпии. Говоря «на моль», имеют в виду наличие стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции. Так, для последней реакции фраза «на моль» означает «на 2 моля А», «на 3 моля С» или «на моль D». В общем случае справедливо соотношение

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_{\text{продукты}} \nu H_m^\ominus - \sum_{\text{реагенты}} \nu H_m^\ominus, \quad (2.41)$$

где мольная энтальпия каждого вещества умножается на соответствующий стехиометрический коэффициент. В этом выражении все стехиометрические коэффициенты — величины положительные. Более сложный способ записи уравнения (2.41) представлен в разд. 9.2.

Стандартные энтальпии некоторых реакций имеют специальные названия и особые обозначения. Так, **стандартная энтальпия сгорания** $\Delta_c H^\ominus$ — это стандартная энтальпия реакции полного окисления органических соединений до CO_2 и H_2O , если эти вещества содержат С, Н и О, и дополнительно до N_2 , если также присутствует N. Например, сгорание глюкозы описывается уравнением



$$\Delta_c H^\ominus = -2808 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Таблица 2.5. Стандартные энтальпии образования и сгорания органических соединений при 298 К^{а)}

	$\Delta_f H^\ominus / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1})$	$\Delta_c H^\ominus / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1})$
Бензол C_6H_6 (ж.)	+49.0	-3268
Этан C_2H_6 (газ)	-84.7	-1560
Глюкоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (тв.)	-1274	-2808
Метан CH_4 (газ)	-74.8	-890
Метанол CH_3OH (ж.)	-238.7	-726

а) Дополнительные данные приведены в приложении 3 (ч. 3).

Указанная величина означает, что при сгорании 1 моля $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ при стандартных условиях и 298 К выделяется 2808 кДж теплоты. Энтальпии образования и сгорания некоторых других веществ приведены в табл. 2.5. В дополнении 2.2 рассматриваются некоторые аспекты термохимии топлив и пищевых продуктов.

в) Закон Гесса

Стандартные энтальпии отдельных реакций можно комбинировать, чтобы получить энтальпию реакции, представляющей интерес. Это следствие первого закона термодинамики называется **законом Гесса**:

Стандартная энтальпия сложной реакции представляет собой сумму стандартных энтальпий элементарных реакций, на которые может быть разбита сложная реакция.

Совсем не обязательно, чтобы эти более простые реакции были реализуемы на практике: они могут быть гипотетическими, единственное требование к ним — соблюдение материального баланса. Термодинамическая основа этого закона — независимость величины $\Delta_r H^\ominus$ от пути процесса и вывод, что можно взять определенные реагенты и через серию любых (возможно, гипотетических) реакций превратить их в определенные продукты, но в итоге изменение энтальпии будет одним и тем же. Значение закона Гесса заключается в том, что он позволяет получить информацию о представляющей интерес реакции не с помощью прямых, иногда довольно сложных измерений, а с помощью доступной информации о других реакциях.

Дополнение 2.2. Пищевые и энергетические ресурсы

Для обсуждения термохимических свойства топлив и пищевых продуктов обычно используют понятие *удельной энтальпии* — энтальпии сгорания одного грамма вещества. Так, если стандартная энтальпия сгорания некоторого вещества с молярной массой M равна $\Delta_c H^\ominus$, то соответствующая удельная

Таблица Д2.1. Термохимические параметры некоторых топлив

Топливо	Уравнение реакции сгорания	$\Delta_c H^\ominus /$ (кДж · моль ⁻¹)	Удельная энтальпия/ (кДж · г ⁻¹)	Плотность энтальпии/ (кДж · л ⁻¹)
Водород	$2\text{H}_2(\text{газ}) + \text{O}_2(\text{газ}) \rightarrow$ $2\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$	- 286	142	13
Метан	$\text{CH}_4(\text{газ}) + 2\text{O}_2(\text{газ}) \rightarrow$ $\text{CO}_2(\text{газ}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$	- 890	55	40
Октан	$2\text{C}_3\text{H}_{18}(\text{ж.}) + 25\text{O}_2(\text{газ}) \rightarrow$ $16\text{CO}_2(\text{газ}) + 18\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$	- 5471	48	3.8×10^4
Метанол	$2\text{CH}_3\text{OH}(\text{ж.}) + 3\text{O}_2(\text{газ}) \rightarrow$ $2\text{CO}_2(\text{газ}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$	- 726	23	1.8×10^4

энтальпия равна $\frac{\Delta_c H^\ominus}{M}$. В таблице Д2.1 перечислены удельные энтальпии некоторых топлив.

Типичный мужчина в возрасте 18–20 лет должен получать в день около 12 МДж энергии, женщина того же возраста — 9 МДж. Если допустить, что единственным источником этой энергии является глюкоза (удельная энтальпия которой составляет $16 \text{ кДж} \cdot \text{г}^{-1}$), то для поддержания жизнедеятельности мужчине необходимо съедать 750 г глюкозы, а женщине — 560 г. На самом деле усваиваемые организмом углеводы имеют немного большую удельную энтальпию ($17 \text{ кДж} \cdot \text{г}^{-1}$), поэтому углеводной пищи требуется меньше, чем чистой глюкозы, к тому же она имеет более полезную текстуру (волокна), трудно перевариваемая целлюлоза способствует выведению переработанных продуктов из органов пищеварения.

Удельная энтальпия жиров — сложных эфиров с неразветвленной углеродной цепью, например тристеарина (говяжьего жира), — существенно больше, чем у углеводов (приблизительно $38 \text{ кДж} \cdot \text{г}^{-1}$). Эта величина лишь немного меньше удельной энтальпии углеводородных соединений, которые применяются в качестве топлива ($48 \text{ кДж} \cdot \text{г}^{-1}$). Жиры обычно используются организмом как хранилища энергии, расходуемые только в тех случаях, когда прекращается поступление более доступных для переработки углеводов. У животных в Арктике запасы жира играют также роль теплоизоляционного слоя; у обитателей пустыни (например, верблюдов) запасы жира являются одновременно и источниками воды, одного из продуктов окисления жиров.

Белки также используются организмом как источники энергии, но составляющие их аминокислоты представляют слишком большую ценность с точки зрения построения других белков, чтобы их тратить таким образом. При окислении белков (до мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) значения удельной энтальпии оказываются сравнимыми с аналогичной величиной для углеводов.

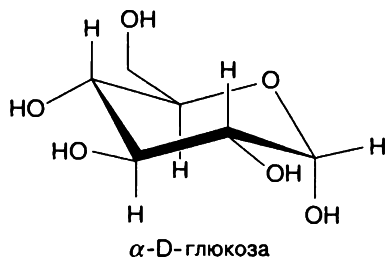
Теплота, выделяющаяся при окислении пищи, должна распределяться по всему организму для поддержания его температуры на уровне $35.6 - 37.8^\circ\text{C}$. Существует несколько различных механизмов такого гомеостаза. Практически

единая температура тела поддерживается в основном благодаря току крови. Если организму необходимо быстро избавиться от избытка теплоты, кровь поступает в узкие кожные капилляры, и наблюдается прилив крови, мы краснеем. Одним из способов диссипации энергии является излучение, другим – испарение воды с поверхности кожи. Потая, мы теряем приблизительно 2.4 кДж на каждый грамм испаряющейся влаги. Когда значительная физическая нагрузка способствует потовыделению (влияя через рецепторы теплоты на гипоталамус), количество испаряющейся воды может достигнуть 1–2 л в час, что соответствует потере 2.4–5.0 МДж энергии в час.

Вопросы для обсуждения

1. Человеческий организм в среднем выделяет 10 МДж теплоты в день благодаря метаболическим процессам. Насколько повысилась бы температура тела, если бы человек был изолированной системой с массой 65 кг и теплоемкостью, равной теплоемкости воды? В действительности человек является открытой системой, у которой основные потери энергии происходят за счет испарения воды. Какое количество воды должен ежедневно испарять организм для поддержания постоянной температуры?

2. Средние значения энтальпий связей C–C, C–H, C=O и O–H равны 348, 412, 743 и 463 кДж·моль⁻¹ соответственно. Сгорание топлива, например октана, представляет собой экзотермический процесс, так как рвутся сравнительно слабые связи и образуются относительно прочные связи. Используя приведенные данные, объясните, почему глюкоза (см. схему Д1) имеет меньшую удельную энтальпию по сравнению с жирной декановой кислотой, хотя их молярные массы близки друг к другу.



Д1

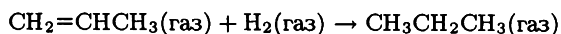
Дополнительная литература

V. Smil, *Energies: An illustrated guide to the biosphere and civilization*. MIT Press, Cambridge, Mass (1999).

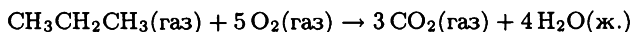
O.R. Fennema (ed.), *Food chemistry*. Marcel Dekker, New York (1996).

Пример 2.5. Использование закона Гесса.

Стандартная энтальпия реакции гидрогенизации пропена



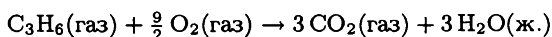
равна $-124 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Стандартная энтальпия реакции сгорания пропана



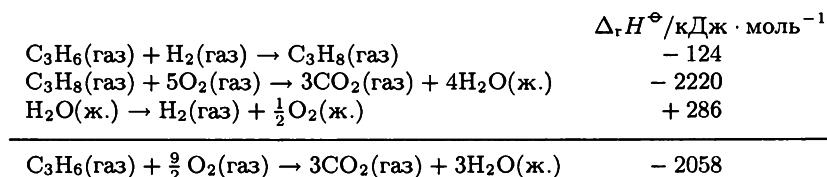
равна $-2220 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитайте стандартную энтальпию сгорания пропана.

Методика решения. Чтобы получить интересующую нас реакцию, сложим или вычтем реакции, данные в условии задачи, с другими необходимыми реакциями. Затем повторим те же операции с соответствующими стандартными энтальпиями. Дополнительные данные, которые могут нам потребоваться, приведены в табл. 2.5.

Ответ. Интересующая нас реакция сгорания записана ниже



Эта реакция может быть получена комбинированием следующих реакций:



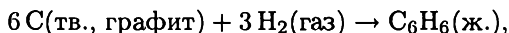
Примечание. Для успешного применения закона Гесса надо научиться получать одни термохимические уравнения из других.

Упражнение 2.7. Рассчитайте энтальпию гидрогенизации бензола по энтальпиям сгорания бензола и циклогексана.

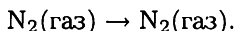
$$[-205 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}]$$

2.8. Стандартные энтальпии образования

Стандартная энтальпия образования $\Delta_f H^\ominus$ вещества — это стандартная энтальпия реакции образования соединения из простых веществ в их стандартных состояниях. За **стандартное состояние** принимают модификацию, наиболее устойчивую при данной температуре и давлении 1 бар. Например, при 298 К за стандартное состояние азота выбран газ, состоящий из молекул N_2 ; стандартное состояние ртути — жидкая ртуть, углерода — графит, олова — белое (металлическое) олово. Из этого правила есть всего одно исключение: за стандартное состояние фосфора принимают белый фосфор, хотя эта аллотропная модификация является не наиболее устойчивой, а самой распространенной формой этого элемента. Стандартные энтальпии образования относят к одному молю соединения. Например, стандартная энтальпия образования жидкого бензола при 298 К соответствует стандартной энтальпии реакции



равной $+49.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Стандартные энтальпии образования простых веществ в их стандартных состояниях принимают равными нулю при всех температурах, так как они представляют собой энтальпии так называемых «нулевых» реакций



Энтальпии образования некоторых веществ приведены в табл. 2.5 и 2.6.

Таблица 2.6. Стандартные энтальпии образования неорганических соединений $\Delta_f H^\ominus / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1})$ при 298 К^{а)}

H ₂ O(ж.)	-285.83	H ₂ O ₂ (ж.)	-187.78
NH ₃ (газ)	-46.11	N ₂ H ₄ (ж.)	+50.63
NO ₂ (газ)	+33.18	N ₂ O ₄ (газ)	+9.16
NaCl(тв.)	-411.15	KCl(тв.)	-436.75

^{а)} Дополнительные данные приведены в приложении 3 (ч. 3).

а) Расчет энтальпии реакции через энтальпии образования

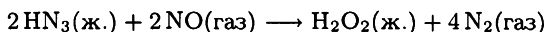
Условно можно рассматривать реакцию как совокупность двух процессов: сначала реагенты распадаются на элементы (простые вещества), а затем из них образуются продукты. В этом случае значение $\Delta_r H^\ominus$ реакции равно сумме энтальпий реакций распада и образования. Так как «распад» — процесс, обратный образованию, их энтальпии различаются только знаком (схема 3). Следовательно, информации о величинах энтальпий образования веществ оказывается достаточно для расчета энтальпии любой реакции по формуле

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_{\text{продукты}} \nu \Delta_f H^\ominus - \sum_{\text{реагенты}} \nu \Delta_f H^\ominus, \quad (2.42)$$

где при суммировании энтальпии образования участников реакции умножаются на соответствующие стехиометрические коэффициенты.

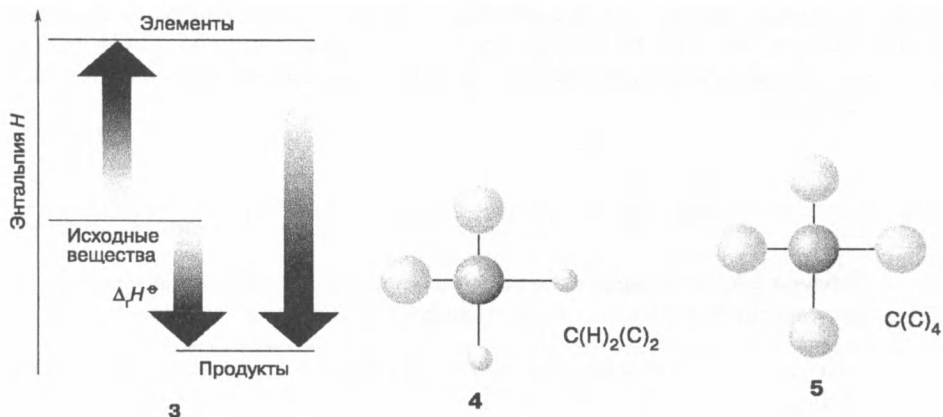
Пояснение 2.7.

Стандартная энтальпия реакции



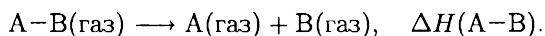
может быть рассчитана следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\ominus &= \{ \Delta_f H^\ominus(\text{H}_2\text{O}_2, \text{ж.}) + 4 \Delta_f H^\ominus(\text{N}_2, \text{газ}) \} \\ &\quad - \{ 2 \Delta_f H^\ominus(\text{HN}_3, \text{ж.}) + 2 \Delta_f H^\ominus(\text{NO}, \text{газ}) \} \\ &= \{ -187.78 + 4(0) \} - \{ 2(264.0) + 2(90.25) \} \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \\ &= -896.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$



б) Групповые вклады

Как было показано ранее, стандартную энтальпию реакции можно получить комбинированием стандартных энтальпий образования участников реакции. При этом встает вопрос: можно ли оценить величины стандартных энтальпий образования, если известен состав веществ, участвующих в реакции? Краткий ответ звучит так: не существует *термодинамически* обоснованного способа выделения инкрементов, соответствующих отдельным атомам или связям, суммируя которые можно было бы оценить энтальпию образования представляющего интерес соединения. Ранее использовался метод оценки, основанный на **средней энтальпии связи** $\Delta H(A-B)$, т. е. изменении энтальпии при разрыве определенной связи $A-B$:



Однако этот метод не является вполне правильным, хотя бы потому, что $\Delta H(A-B)$ — это усредненная величина для серии родственных соединений. Такой подход не учитывает различие между геометрическими изомерами, в которых присутствуют одни и те же атомы и связи, хотя экспериментальные величины их энтальпий образования подчас существенно различаются.

В основу более надежного способа оценки энтальпии образования положена гипотеза о возможности представления сложной молекулы как совокупности **термохимических групп**, каждая из которых представляют собой атом или группу атомов, связанных по меньшей мере с двумя другими атомами. Две такие группы изображены на схемах (4) и (5). При таком подходе считается, что энтальпия образования соединения приблизительно равна сумме соответствующих вкладов (инкрементов) от каждой термохимической группы, на которые можно разбить сложную молекулу. Величины инкрементов энтальпии для некоторых групп приведены в табл. 2.7, а возможности метода продемонстрированы в примере 2.6. В табл. 2.7 также представлены значения инкрементов теплоемкости, которая также оценивается по правилу аддитивности.

Таблица 2.7. Термохимические инкременты^{а)}

Инкремент	$\Delta_p H^\ominus / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1})$	$C_{p,m}^\ominus / (\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1})$
$\text{C}(\text{H})_3(\text{C})$	- 42.17	25.9
$\text{C}(\text{H})_2(\text{C})_2$	- 20.7	22.8
$\text{C}(\text{H})(\text{C})_3$	- 6.91	18.7
$\text{C}(\text{C})_4$	+ 8.16	18.2

^{а)} Дополнительные данные приведены в приложении 3 (ч. 3).

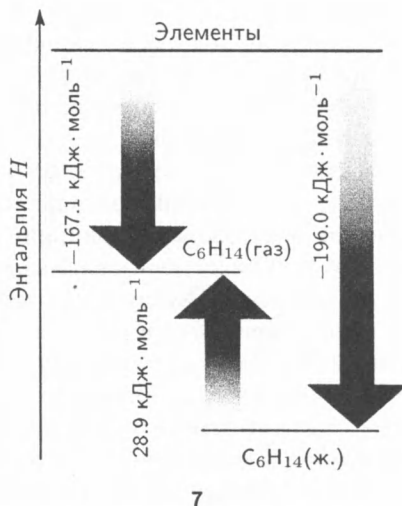
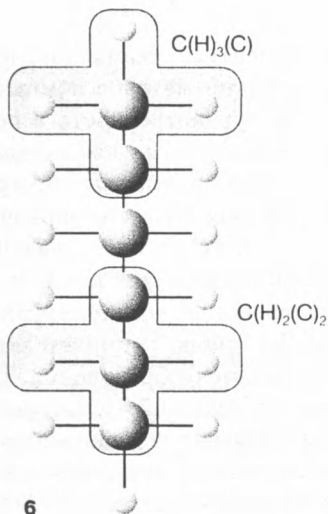
Пример 2.6. Использование инкрементной схемы для оценки стандартной энтальпии образования вещества.

Оцените стандартную энтальпию образования гексана при 298 К, рассматривая его как (а) газ, (б) жидкую фазу.

Методика решения. Во-первых, выделим термохимические группы, присутствующие в молекуле. Затем просуммируем соответствующие им инкременты энтальпии из табл. 2.7. Чтобы получить энтальпию образования жидкости, добавим к полученной величине энтальпию конденсации пара, которая противоположна по знаку энтальпии испарения жидкости (см. табл. 2.3 в приложении 3, ч. 3).

Ответ. Разбиение молекулы гексана на составляющие группы изображено на схеме (6). Так как существуют две группы $\text{C}(\text{H})_3(\text{C})$ и четыре группы $\text{C}(\text{H})_2(\text{C})_2$, то стандартная энтальпия образования равна

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\ominus(\text{C}_6\text{H}_{14}, \text{газ}) &= 2(-42.17 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) + 4(-20.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) \\ &= -167.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$



Энтальпия испарения гексана составляет $28.85 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; следовательно (см. схему (7)),

$$\begin{aligned}\Delta_f H^\ominus(\text{C}_6\text{H}_{14}, \text{ж.}) &= (-167.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) - (28.85 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) \\ &= -196.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.\end{aligned}$$

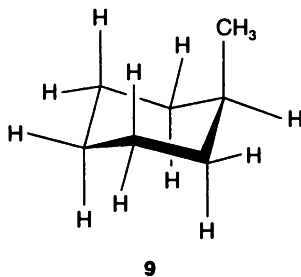
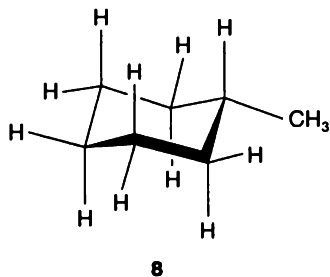
Экспериментальное значение равно $-198.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Упражнение 2.8. Оцените стандартную энтальпию образования газообразного 2,2-диметилпропана.

$$[-162.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}]$$

в) Энтальпии образования и методы молекулярного моделирования

С помощью инкрементных схем трудно оценить энтальпии образования оптических изомеров. Например, измеренные энтальпии образования экваториальных (8) и аксиальных (9) конформеров метилциклогексана различаются между собой, хотя эти соединения содержат одни и те же термохимические группы. Вызвано это наличием стерических затруднений в аксиальном конформере, вследствие чего его энергия оказывается выше, чем у экваториального конформера.



В принципе, возможно модифицировать инкрементные схемы так, чтобы учитывались стерические эффекты. Но ввиду развития методов компьютерного моделирования сложных молекулярных структур потребность в подобных оценках стандартных энтальпий постепенно уменьшается; можно сказать, что они морально устаревают. В коммерческих пакетах прикладных программ для расчета стандартных энтальпий образования изображаемых на экране конформеров использованы принципы, изложенные в гл. 14. Разница расчетных значений энтальпий образования двух конформеров оказывается такой же, как разница их энергий. В случае метилциклогексана оценки разности энергий конформеров изменяются в пределах от 5.9 до $7.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, причем экваториальный изомер имеет меньшую стандартную энтальпию образования. Такие оценки хорошо согласуются с экспериментальным значением $7.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Однако следует отметить, что подобное согласие встречается довольно редко. С помощью компьютерного моделирования часто удается установить, какой конформер более устойчив, но при этом не всегда удается правильно определить разность конформационных энергий.

2.9. Температурная зависимость энтальпии реакции

Стандартные энтальпии многих важных реакций измерены при различных температурах, и при проведении расчетов, требующих высокой точности, следует использовать эти данные. Однако при отсутствии подобной информации величины стандартных энтальпий реакций при различных температурах можно оценить, если известны теплоемкости реагирующих веществ и энтальпии реакций при некоторых других температурах (рис. 2.19).

Согласно формуле (2.27), при нагревании вещества от температуры T_1 до T_2 его энтальпия изменяется от $H(T_1)$ до

$$H(T_2) = H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT. \quad (2.43)$$

(Предполагается, что в интересующем нас температурном интервале фазовые переходы отсутствуют.) Так как это уравнение применимо ко всем веществам, участвующим в реакции, то стандартная энтальпия реакции изменяется от $\Delta_r H^\ominus(T_1)$ до

$$\Delta_r H^\ominus(T_2) = \Delta_r H^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\ominus dT, \quad (2.44)$$

где $\Delta_r C_p^\ominus$ — разность стандартных мольных теплоемкостей продуктов и исходных веществ, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции:

$$\Delta_r C_p^\ominus = \sum_{\text{продукты}} \nu C_{p,m}^\ominus - \sum_{\text{реагенты}} \nu C_{p,m}^\ominus. \quad [2.45]$$

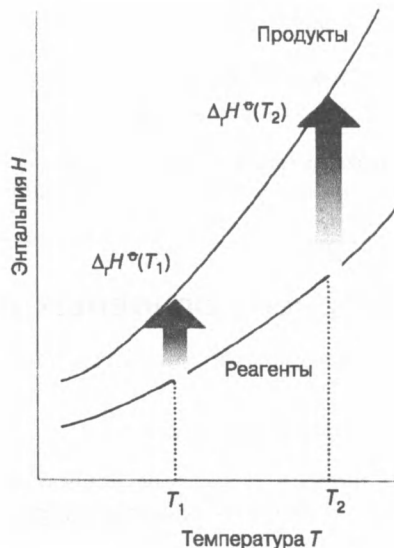


Рис. 2.19. Иллюстрация закона Кирхгоффа. При возрастании температуры увеличиваются энтальпии и продуктов, и реагентов, но в разной степени. В каждом случае изменение энтальпии зависит от теплоемкостей веществ. Изменение энтальпии реакции отражает разницу в изменениях энтальпий.

Формула (2.44) известна как **закон Кирхгоффа**. Обычно достаточно хорошим приближением является предположение о независимости $\Delta_r C_p$ от температуры; по крайней мере, оно справедливо в достаточно широком интервале температур, как показано в примере 2.7. Хотя теплоемкости индивидуальных веществ могут меняться с температурой, их разность изменяется гораздо меньше. В некоторых случаях температурную зависимость теплоемкости учитывают с помощью формулы (2.30).

Пример 2.7. Использование закона Кирхгоффа.

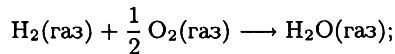
Стандартная энтальпия образования газообразной H_2O при 298 К равна $-241.82 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Оцените ее величину при 100°C , используя следующие значения изобарных мольных теплоемкостей: $\text{H}_2\text{O}(\text{газ}) : 33.58 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$; $\text{H}_2(\text{газ}) : 28.84 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$; $\text{O}_2(\text{газ}) : 29.37 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Предположите, что теплоемкости не зависят от температуры.

Методика решения. Если $\Delta_r C_p^\ominus$ не зависит от температуры в интервале от T_1 до T_2 , интеграл в выражении (2.44) равен $(T_2 - T_1)\Delta_r C_p^\ominus$. Следовательно,

$$\Delta_r H^\ominus(T_2) = \Delta_r H^\ominus(T_1) + (T_2 - T_1)\Delta_r C_p^\ominus.$$

Далее напишем уравнение химической реакции, определим стехиометрические коэффициенты и с помощью исходных данных рассчитаем $\Delta_r C_p^\ominus$.

Ответ. Уравнение реакции имеет вид



поэтому

$$\begin{aligned} \Delta_r C_p^\ominus &= C_{p,m}^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{газ}) - \left\{ C_{p,m}^\ominus(\text{H}_2, \text{газ}) + \frac{1}{2} C_{p,m}^\ominus(\text{O}_2, \text{газ}) \right\} \\ &= -9.94 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Тогда

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\ominus(373 \text{ К}) &= -241.82 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} + (75 \text{ К}) \times (-9.94 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}) \\ &= -242.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \end{aligned}$$

Упражнение 2.9. Оцените стандартную энтальпию образования жидкого циклогексена при 400 К, используя данные табл. 2.5.

$$[-163 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}]$$

Перечень основных понятий

□ термодинамика — наука о способах преобразования энергии

Основные понятия

- система — часть вселенной, являющаяся объектом изучения
- окружение — область вне рассматриваемой системы, где проводятся измерения

- открытая система — система, через границу которой возможен перенос вещества
- закрытая система — система, через границу которой невозможен перенос вещества
- изолированная система — система, ограниченная оболочкой, через которую не переносится ни вещество, ни энергия

2.1 Работа, теплота и энергия

- работа — перенос энергии при движении против действующей силы
- энергия — способность совершать работу
- теплота — перенос энергии в результате разницы температур
- диатермическая граница — граница, через которую возможен перенос энергии в форме теплоты
- адиабатическая граница — граница, через которую невозможен перенос энергии в форме теплоты
- экзотермический процесс — процесс, сопровождающийся выделением энергии в форме теплоты
- эндотермический процесс — процесс, сопровождающийся поглощением энергии в форме теплоты
- молекулярная интерпретация теплоты и работы как хаотического и упорядоченного движения соответственно
- тепловое движение — хаотическое движение молекул

2.2 Первый закон термодинамики

- внутренняя энергия — полная энергия системы
- функция состояния — величина, которая зависит только от текущего состояния системы и не зависит от способа достижения этого состояния
- первый закон термодинамики: внутренняя энергия изолированной системы постоянна, $\Delta U = q + w$
- альтернативная формулировка первого закона: работа, которую надо совершить для перевода адиабатической системы из одного состояния в другое, всегда постоянна независимо от вида совершаемой работы
- механическое определение теплоты: $q = w_{\text{ад}} - w$

Работа и теплота

2.3 Работа расширения

- работа — движение против действующей силы, $dw = -Fdz$
- работа расширения (или сжатия) $dw = -p_{\text{ex}}dV$
- дополнительная работа — работа, отличная от работы расширения
- свободное расширение — расширение в вакуум, $w = 0$
- расширение против постоянного давления, $w = -p_{\text{ex}}\Delta V$
- индикаторная диаграмма — график p, V -зависимости, используемый для расчета работы расширения

- обратимое изменение — изменение, которое может быть обращено при бесконечно малом изменении переменных
- равновесие — состояние, при котором бесконечно малое изменение переменных приводит к бесконечно малому изменению состояния
- работа при обратимом изотермическом расширении, $w = -nRT \ln(V_f/V_i)$
- максимальная работа — работа, совершаемая при обратимом процессе

2.4 Теплообмен

- изменение внутренней энергии и теплота, передаваемая при постоянном объеме, $\Delta U = q_V$
- калориметрия — учение о процессах тепловыделения (поглощения) в ходе физических или химических процессов
- калориметр — прибор для измерения передаваемого тепла
- адиабатический бомбовый калориметр — прибор, у которого отсутствует теплообмен его содержимого с окружением
- постоянная калориметра — постоянная в уравнении $q = C\Delta T$
- теплоемкость при постоянном объеме $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$
- мольная теплоемкость — теплоемкость, деленная на количество молей вещества
- удельная теплоемкость — теплоемкость, деленная на массу
- изменение внутренней энергии при увеличении температуры: $dU = C_V dT$

2.5 Энтальпия

- энтальпия, $H = U + pV$
- изменение энтальпии и теплота, передаваемая при постоянном давлении, $\Delta H = q_p$
- соотношение между ΔU и ΔH , $\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$
- теплоемкость при постоянном давлении $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$
- калориметр постоянного давления — прибор для изучения процессов тепловыделения при постоянном давлении
- адиабатический пламенный калориметр — калориметр постоянного давления для определения теплот сгорания летучих веществ
- дифференциальный сканирующий калориметр (ДСК) — калориметр постоянного давления, в котором изучается поведение исследуемого образца по сравнению с эталоном при нагревании или охлаждении
- соотношение между теплоемкостями идеального газа: $C_p - C_V = nR$

2.6 Адиабатические процессы

- работа адиабатического процесса, $w_{ad} = C_V \Delta T$
- изменение температуры при адиабатическом процессе с участием идеального газа, $T_f = T_i \left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{1/c}$, $c = \frac{C_{V,m}}{R}$
- отношение теплоемкостей, $\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}}$

- соотношение между давлением и объемом при адиабатическом процессе:
 $pV^\gamma = \text{const}$
- адиабата — кривая, выражающая зависимость давления от объема при обратимых адиабатических процессах

Термохимия

- термохимия — учение о тепловыделении в ходе химических реакций

2.7 Изменение стандартной энтальпии

- изменение стандартной энтальпии — изменение энтальпии в процессе, в котором исходные и конечные вещества находятся в стандартном состоянии
- стандартное состояние — состояние чистого вещества при давлении 1 бар
- стандартная энтальпия фазового перехода ($\Delta_{\text{trs}}H^\ominus$) — изменение стандартной энтальпии при изменении физического состояния вещества
- стандартная энтальпия испарения — изменение стандартной энтальпии в процессе превращения твердого или жидкого вещества в пар
- стандартная энтальпия плавления — изменение стандартной энтальпии при превращении твердого вещества в жидкость
- аддитивность изменений энтальпии, например $\Delta_{\text{sub}}H^\ominus = \Delta_{\text{fus}}H^\ominus + \Delta_{\text{vap}}H^\ominus$
- изменение энтальпии для обратимого процесса: $\Delta H^\ominus(A \rightarrow B) = -\Delta H^\ominus(B \rightarrow A)$
- термохимическое уравнение — уравнение, объединяющее уравнение химической реакции и соответствующее изменение стандартной энтальпии
- стандартная энтальпия реакции $\Delta_r H^\ominus = \sum_{\text{продукты}} n \Delta_m H^\ominus - \sum_{\text{реагенты}} n \Delta_m H^\ominus$
- стандартная энтальпия сгорания — стандартная энтальпия реакции полного окисления органического вещества до газообразного CO_2 и жидкой H_2O , если вещество содержит C, H и O, и дополнительно до газообразного N_2 , если также присутствует N
- закон Гесса: стандартная энтальпия сложной реакции равна сумме стандартных энтальпий простых реакции, на которые может быть разбита эта реакция

2.8 Стандартные энтальпии образования

- стандартная энтальпия образования ($\Delta_f H^\ominus$) — стандартная энтальпия реакции образования соединения из простых веществ в стандартных состояниях
- стандартное состояние — наиболее устойчивое состояние вещества при заданной температуре и давлении 1 бар
- комбинирование энтальпий образования

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_{\text{продукты}} n \Delta_f H^\ominus - \sum_{\text{реагенты}} n \Delta_f H^\ominus$$

- средняя энтальпия связи — среднее значение изменения энтальпии при разрыве определенной связи А–В
- термохимическая группа — атом или совокупность атомов, связанных по меньшей мере с двумя другими атомами, используемая в термохимических расчетах

2.9 Температурная зависимость энтальпии реакции

- закон Кирхгоффа для температурной зависимости энтальпии реакции

$$\Delta_r H^\ominus(T_2) = \Delta_r H^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\ominus dT$$

Дополнительная литература

Статьи общего характера

- E. R. Boyko and J. F. Belliveau, Simplification of some thermochemical equations. *J. Chem. Educ.* **67**, 743 (1990).
- F. Freeman, Z. M. Tsegai, M. L. Kasner, and W. J. Hehre. A comparison of the ab initio calculated and experimental conformational energies of alkylcyclohexanes. *J. Chem. Educ.*, **77**, 661 (2000)
- E. A. Gislason and N. C. Craig, General definitions of work and heat in thermodynamic processes. *J. Chem. Educ.* **64**, 670 (1987).
- J. Güemez, S. Velasco, and M. A. Matías, Thermal coefficients and heat capacities in systems with chemical reaction: the Le Chatelier—Braun principle. *J. Chem. Educ.* **72**, 199 (1995).
- I. H. Segel and L. D. Segel, Energetics of biological processes. In *Encyclopedia of applied physics* (ed. G. L. Trigg), **6**, 207. VCH, New York (1993).
- T. Solomon, Standard enthalpies of formation of ions in solution. *J. Chem. Educ.* **68**, 41 (1991).
- R. S. Treptow, Bond energies and enthalpies: an often neglected difference. *J. Chem. Educ.* **72**, 497 (1995).
- R. S. Treptow, How thermodynamic data and equilibrium constants changes when the standard-state pressure became 1 bar. *J. Chem. Educ.*, **76**, 212 (1999)

Учебники и справочные издания

- S. W. Benson, *Thermochemical kinetics*. Wiley, New York (1976). (Есть перевод: С. Бенсон, *Термохимическая кинетика*. Пер. с англ. М., Мир (1971)).
- M. W. Chase, Jr. (ed.), *NIST-JANAF thermochemical tables*, Published as *J. Phys. Chem. Reference Data, Monograph no. 9*. American Institute of Physics, New York (1998).
- M. Zabransky, V. Ruzicka Jr., V. Majer, and E. S. Domalski. *Heat capacity of liquids*. Published as *J. Phys. Chem. Reference Data, Monograph no 6*. American Institute of Physics. New York (1996)
- J. D. Cox and G. Pilcher, *Thermochemistry of organic and organometallic compounds*. Academic Press, New York (1970).
- J. D. Cox, D. D. Wagman, and V. A. Medvedev, *CODATA key values for thermodynamics*. Hemisphere Publishing Corp., New York (1989).
- W. E. Dasent, *Inorganic energetics*. Cambridge University Press (1982).
- J. A. Dean (ed.), *Handbook of organic chemistry*. McGraw-Hill, New York (1987).

- J. Emsley, *The elements*. Oxford University Press (1998). (Есть перевод: Дж. Эмсли, *Элементы*. Пер. с англ. М., Мир (1971)).
- E. Fermi, *Thermodynamics*. Dover, New York (1956).
- E. F. G. Harrington, Thermodynamic data and their uses. *Chemical thermodynamics: Specialist Periodical Reports*. 1, 31 (1973).
- A. M. James and M. P. Lord (ed.), *Macmillan's chemical and physical data*. Macmillan, London (1992).
- D. A. Johnson, *Some thermodynamic aspects of inorganic chemistry*. Cambridge University Press (1982).
- I. M. Klotz and R. M. Rosenberg. *Chemical thermodynamics: basic theory and methods*. Wiley-Interscience, New York (2000).
- G. N. Lewis and M. Randall. *Thermodynamics*. Revised by K. S. Pitzer and L. Brewer. McGraw-Hill, New York (1961). (Есть перевод: Г. Н. Льюис, М. Рендалл, *Химическая термодинамика*. Л., Химтеорет. (1936)).
- D. R. Lide (ed.), *Handbook of chemistry and physics*, Vol. 81. CRC Press, Boca Raton (2000).
- M. L. McGlashan, *Chemical thermodynamics*. Academic Press, London (1979).
- J. B. Pedley, R. D. Naylor, and S. P. Kirby, *Thermochemical data of organic compounds*. Chapman and Hall, London (1986).
- B. W. Rossiter and R. C. Baetzgold (ed.) *Physical methods of chemistry*, VI. Wiley-Interscience (1992).
- V. Smil, *Energies*. MIT Press, Cambridge (1999).
- D. R. Stull and G. C. Sinke, *Thermodynamic properties of the elements*. American Chemical Society, Washington (1956).
- Д. Сталл, Э. Вестрам, Г. Зинке, *Химическая термодинамика органических соединений*. Пер. с англ. М., Мир (1971).
- H. C. Van Ness, *Understanding thermodynamics*, Dover, New York (1983).
- D. B. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney, and R. L. Nuttall, *The NBS tables of chemical thermodynamic properties*. Published as *J. Phys. Chem. Reference Data* 11, Supplement 2, 1982.

Упражнения

Вопросы

- 2.1а Приведите способы механического определения теплоты и работы.
- 2.1б Дайте молекулярную интерпретацию теплоты и работы.
- 2.2а Покажите, в чем различие между работой, совершаемой против постоянного внешнего давления, и работой обратимого расширения.
- 2.2б Рассмотрите обратимое расширение идеального газа. Дайте физическую интерпретацию уравнений адиабаты $pV^\gamma = \text{const}$ и изотермы $pV = \text{const}$.
- 2.3а Объясните разницу в изменениях внутренней энергии и энтальпии при химических реакциях и физических процессах.
- 2.3б Расскажите по меньшей мере о двух способах оценки стандартных энтальпий реакции. Перечислите достоинства и недостатки каждого метода.

Задачи

Если не оговорено иное, считайте все газы идеальными. При решении используйте точное соотношение между размерностями давления $1 \text{ бар} = 1.01325 \text{ атм}$. Термохимические данные в подавляющем большинстве случаев отнесены к 298.15 К .

- 2.4а** Рассчитайте работу, которая совершается при подъеме груза массой 1.0 кг на высоту 10 м от поверхности (а) Земли ($g = 9.81 \text{ м} \cdot \text{с}^{-2}$) и (б) Луны ($g = 1.60 \text{ м} \cdot \text{с}^{-2}$).
- 2.4б** Рассчитайте работу, которая совершается при подъеме тела массой 5.0 кг на высоту 100 м от поверхности (а) Земли ($g = 9.81 \text{ м} \cdot \text{с}^{-2}$) и (б) Марса ($g = 3.73 \text{ м} \cdot \text{с}^{-2}$).
- 2.5а** Рассчитайте работу, которую необходимо затратить, чтобы поднять человека массой 65 кг на высоту 4.0 м от поверхности Земли.
- 2.5б** Рассчитайте работу, которую необходимо затратить птице массой 120 г , чтобы взлететь на высоту 50 м над поверхностью Земли.
- 2.6а** В сосуде с площадью поперечного сечения 100 см^2 протекает химическая реакция. В результате ее поршень выдавливается наружу на расстояние 10 см . Рассчитайте работу, совершенную системой, если внешнее давление постоянно и равно 1 атм .
- 2.6б** В сосуде с площадью поперечного сечения 50.0 см^2 протекает химическая реакция. В результате ее поршень выдавливается наружу на расстояние 15 см . Рассчитайте работу, совершенную системой, если внешнее давление постоянно и равно 121 кПа .
- 2.7а** 1.00 моль Ag расширяется изотермически при 0°C от 22.4 л до 44.8 л . Рассчитайте q , w , ΔU и ΔH , если расширение происходило (а) обратимо, (б) против постоянного внешнего давления, равного конечному давлению газа, (в) свободно (в вакуум).
- 2.7б** 2.00 моля Ne расширяются изотермически при 22°C от 22.8 л до 31.7 л . Рассчитайте q , w , ΔU и ΔH , если расширение происходило (а) обратимо, (б) против постоянного внешнего давления, равного конечному давлению газа, (в) свободно (в вакуум).
- 2.8а** 1.00 моль одноатомного идеального газа ($C_{V,m} = \frac{3}{2}R$), первоначально находящегося при $p_1 = 1.00 \text{ атм}$ и $T_1 = 300 \text{ К}$, нагревают обратимо до 400 К при постоянном объеме. Рассчитайте конечное давление, ΔU , q и w .
- 2.8б** 2.00 моля идеального газа ($C_{V,m} = \frac{5}{2}R$), первоначально находящегося при $p_1 = 111 \text{ кПа}$ и $T_1 = 277 \text{ К}$, нагревают обратимо до 356 К при постоянном объеме. Рассчитайте конечное давление, ΔU , q и w .
- 2.9а** 4.50 г метана при 310 К занимают объем 12.7 л . (а) Рассчитайте работу, совершаемую при изотермическом расширении газа против постоянного внешнего давления 200 мм рт. ст. , если при этом объем увеличивается на 3.3 л . (б) Рассчитайте работу, которую можно было бы совершить, если бы такое расширение происходило обратимо.
- 2.9б** 6.56 г аргона при 305 К занимают объем 18.5 л . (а) Рассчитайте работу, совершаемую при изотермическом расширении газа против постоянного внешнего давления 7.7 кПа , если при этом объем увеличивается на 2.5 л . (б) Рассчитайте работу, которую можно было бы совершить, если бы такое расширение происходило обратимо.

- 2.10a** Рассчитайте работу w , совершаемую при обратимом изотермическом сжатии 52.0 ммоль идеального газа при 260 К, если в ходе процесса объем газа уменьшается втрое по сравнению с начальным состоянием.
- 2.10б** Рассчитайте работу w , совершаемую при обратимом изотермическом сжатии 1.77 ммоль идеального газа при 273 К, если в ходе процесса объем уменьшается до 0.224 его первоначальной величины.
- 2.11a** 1.00 моль H_2O (газ) обратимо и изотермически сконденсировали в жидкость при 100 °С. Стандартная энтальпия испарения воды при 100 °С равна 40.656 кДж · моль⁻¹. Рассчитайте w , q , ΔU и ΔH для этого процесса.
- 2.11б** 2.00 моля CH_3OH (газ) обратимо и изотермически сконденсировали в жидкость при 64 °С. Стандартная энтальпия испарения метанола при 64 °С равна 35.3 кДж · моль⁻¹. Рассчитайте w , q , ΔU и ΔH для этого процесса.
- 2.12a** Пластинку магния массой 15 г бросили в стакан с разбавленной соляной кислотой. Рассчитайте работу, совершенную системой в результате реакции. Атмосферное давление составляет 1.0 атм, температура равна 25 °С.
- 2.12б** Кусок цинка массой 5.0 г бросили в стакан с разбавленной соляной кислотой. Рассчитайте работу, совершенную системой в результате реакции. Атмосферное давление составляет 1.1 атм, температура равна 23 °С.
- 2.13a** Рассчитайте количество теплоты, которое необходимо затратить, чтобы расплавить при 371 К 750 кг металлического натрия. Энтальпия плавления натрия равна 2.601 кДж · моль⁻¹.
- 2.13б** Рассчитайте количество теплоты, которое необходимо затратить, чтобы расплавить 500 кг металлического калия при 336 К. Энтальпия плавления калия равна 2.35 кДж · моль⁻¹.
- 2.14a** Известно, что температурная зависимость теплоемкости идеального газа описывается уравнением $C_p/(\text{Дж} \cdot \text{K}^{-1}) = 20.17 + 0.3665(T/\text{K})$. Рассчитайте q , w , ΔU и ΔH при нагревании 1.0 моля газа от 25 °С до 200 °С (а) при постоянном давлении, (б) при постоянном объеме.
- 2.14б** Известно, что изобарная теплоемкость идеального газа изменяется с температурой в соответствии с уравнением $C_p/(\text{Дж} \cdot \text{K}^{-1}) = 20.17 + 0.4001(T/\text{K})$. Рассчитайте q , w , ΔU и ΔH при нагревании 1.0 моля газа от 0 °С до 100 °С (а) при постоянном давлении, (б) при постоянном объеме.
- 2.15a** Рассчитайте конечную температуру аргона при обратимом и адиабатическом расширении 12.0 г газа от объема 1 л и температуры 273.15 К до 3.0 л.
- 2.15б** Рассчитайте конечную температуру газа при обратимом и адиабатическом расширении 16.0 г диоксида углерода, занимающего при 298.15 К объем 500 мл, до 2.0 л.
- 2.16a** Какая работа совершается при обратимом и адиабатическом расширении 2.45 г диоксида углерода от 500 мл до 3.0 л, если начальная температура газа равна 27.0 °С?
- 2.16б** Какая работа совершается при обратимом и адиабатическом расширении 3.12 г азота от 400 мл до 2.0 л, если начальная температура газа равна 23.0 °С?
- 2.17a** Диоксид углерода, занимающий объем 1.0 л при давлении 57.4 кПа, расширяется обратимо и адиабатически до объема 2.0 л. Рассчитайте конечное давление, если $\gamma = 1.4$.
- 2.17б** Водяной пар, занимающий объем 500 мл при давлении 87.3 мм рт. ст., расширяется обратимо и адиабатически до объема 3.0 л. Рассчитайте конечное давление, если $\gamma = 1.3$.

- 2.18a** 2.4 г диоксида углерода расширяются обратимо и адиабатически от начальных температуры и объема 278 К и 1.0 л до конечного объема 2.0 л. Рассчитайте конечное давление, создаваемое газом. Примите $\gamma = 1.4$.
- 2.18б** 1.4 г водяного пара расширяются обратимо и адиабатически от начальных температуры и объема 300 К и 1.0 л до конечного объема 3.0 л. Рассчитайте конечное давление, создаваемое паром. Примите $\gamma = 1.3$.
- 2.19a** Рассчитайте стандартную энтальпию образования бутана при 25 °С через стандартную энтальпию сгорания.
- 2.19б** Рассчитайте стандартную энтальпию образования гексана при 25 °С через стандартную энтальпию сгорания.
- 2.20a** Если 229 Дж энергии передать в форме теплоты 3.0 молям Ar(газ), то температура газа увеличится на 2.55 К. Рассчитайте мольную теплоемкость аргона при постоянных объеме и давлении.
- 2.20б** Если 178 Дж энергии передать в форме теплоты 1.9 молям газа, то его температура увеличится на 1.78 К. Рассчитайте мольную теплоемкость этого газа при постоянных объеме и давлении.
- 2.21a** В результате отдачи 1.2 кДж теплоты от 25 г жидкости при постоянном давлении температура образца понизилась от 290 К до 275 К. Рассчитайте q , ΔH и оцените теплоемкость образца.
- 2.21б** В результате отдачи 2.3 кДж теплоты от 30.5 г жидкости при постоянном давлении температура образца понизилась от 288 К до 275 К. Рассчитайте q , ΔH и оцените теплоемкость образца.
- 2.22a** При нагревании 3.0 молей O_2 при постоянном давлении 3.25 атм температура газа увеличилась от 260 до 285 К. Рассчитайте q , ΔH и ΔU , если изобарная мольная теплоемкость O_2 равна $29.4 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.
- 2.22б** При нагревании 2.0 молей CO_2 при постоянном давлении 1.25 атм температура газа увеличилась от 250 до 277 К. Рассчитайте q , ΔH и ΔU , если изобарная мольная теплоемкость CO_2 равна $37.11 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.
- 2.23a** 4.0 моля O_2 , занимающих объем 20 л при 270 К, расширяются адиабатически против внешнего давления 600 мм рт. ст. до утроения объема. Рассчитайте q , w , ΔT , ΔU и ΔH . (Конечное давление газа не обязательно равно 600 мм рт. ст.)
- 2.23б** 5.0 молей CO_2 , занимающих объем 15 л при 280 К, расширяются адиабатически против внешнего давления 78.5 кПа до учетверения объема. Рассчитайте q , w , ΔT , ΔU и ΔH . (Конечное давление газа не обязательно равно 78.5 кПа.)
- 2.24a** 3.0 моля идеального газа, первоначально находящегося при 200 К и 2.00 атм, сжимаются обратимо и адиабатически до температуры 250 К. Рассчитайте q , w , ΔU , ΔH и значения конечных давления и объема, если изохорная теплоемкость газа равна $27.5 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.
- 2.24б** 2.5 моля идеального газа, первоначально находящегося при 220 К и 200 кПа, сжимаются обратимо и адиабатически до температуры 255 К. Рассчитайте q , w , ΔU , ΔH и значения конечных давления и объема, если изохорная теплоемкость газа равна $27.6 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.
- 2.25a** Система содержит 1.0 моль идеального газа ($C_V = 20.8 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1}$) при 3.25 атм и 310 К. Газ расширяется обратимо и адиабатически до давления 2.50 атм. Рассчитайте конечные температуру и объем, а также совершенную при этом работу.
- 2.25б** Система содержит 1.5 моля идеального газа ($C_{p,m} = 20.8 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1}$) при 230 кПа и 315 К. Газ расширяется обратимо и адиабатически до давления 170 кПа.

Рассчитайте конечные температуру и объем, а также совершенную при этом работу.

- 2.26a** Оцените изменение объема, которое происходит при нагревании 1.0 см³ ртути на 5.0 К от комнатной температуры.
- 2.26б** Оцените изменение объема, которое происходит при нагревании 5.0 см³ железа на 10.0 К от комнатной температуры.
- 2.27a** В сосуде с площадью поперечного сечения 10 см² при 25 °С и 10 атм находятся 2.0 моля СО₂ (который можно считать идеальным газом). Этот газ расширяется адиабатически и необратимо против постоянного внешнего давления 1.0 атм. Рассчитайте w , q , ΔU , ΔH и ΔT , если в результате расширения поршень сместился на 20 см.
- 2.27б** В сосуде с площадью поперечного сечения 22 см² при 25 °С и 820 кПа находятся 3.0 моля О₂ (который можно считать идеальным газом). Этот газ расширяется адиабатически и необратимо против постоянного внешнего давления 110 кПа. Рассчитайте w , q , ΔU , ΔH и ΔT , если в результате расширения поршень сместился на 15 см.
- 2.28a** 65.0 г ксенона, находящегося при 2.00 атм и 298 К, расширяются адиабатически (а) обратимо до 1.00 атм, (б) против постоянного давления 1.00 атм. Какой будет конечная температура в каждом случае?
- 2.28б** 15.0 г азота, находящегося при 220 кПа и 200 К, расширяются адиабатически (а) обратимо до 110 кПа, (б) против постоянного давления 110 кПа. Какой будет конечная температура в каждом случае?
- 2.29a** Энтальпия испарения некоторой жидкости равна $\Delta_{\text{vap}}H^{\ominus} = 26.0$ кДж · моль⁻¹. Рассчитайте q , w , ΔH и ΔU при испарении 0.50 молей этой жидкости при 250 К и 750 мм рт. ст.
- 2.29б** Энтальпия испарения некоторой жидкости равна $\Delta_{\text{vap}}H^{\ominus} = 32.0$ кДж · моль⁻¹. Рассчитайте q , w , ΔH и ΔU при испарении 0.75 молей этой жидкости при 260 К и 765 мм рт. ст.
- 2.30a** Стандартная энтальпия образования этилбензола равна -12.5 кДж · моль⁻¹. Рассчитайте его стандартную энтальпию сгорания.
- 2.30б** Стандартная энтальпия образования фенола равна -165.0 кДж · моль⁻¹. Рассчитайте его стандартную энтальпию сгорания.
- 2.31a** Рассчитайте стандартную энтальпию гидрогенизации 1-гексена в гексан, если известно, что стандартная энтальпия сгорания 1-гексена равна -4003 кДж · моль⁻¹.
- 2.31б** Рассчитайте стандартную энтальпию гидрогенизации 1-бутена в бутан, если известно, что стандартная энтальпия сгорания 1-бутена равна -2717 кДж · моль⁻¹.
- 2.32a** Стандартная энтальпия сгорания циклопропана равна -2091 кДж · моль⁻¹ при 25 °С. Используя эту величину и энтальпии образования СО₂(газ) и Н₂О(газ), рассчитайте энтальпию образования циклопропана. Определите энтальпию реакции изомеризации циклопропана в пропен, если энтальпия образования пропена равна $+20.42$ кДж · моль⁻¹.
- 2.32б** Используя приведенные ниже данные, определите $\Delta_f H^{\ominus}$ диборана В₂Н₆(газ) при 298 К:
- (1) В₂Н₆(газ) + 3 О₂(газ) → В₂О₃(тв.) + 3 Н₂О(газ) $\Delta_r H^{\ominus} = -1941$ кДж · моль⁻¹
- (2) 2 В(тв.) + $\frac{3}{2}$ О₂(газ) → В₂О₃(тв.) $\Delta_r H^{\ominus} = -2368$ кДж · моль⁻¹
- (3) Н₂(газ) + $\frac{1}{2}$ О₂(газ) → Н₂О(газ) $\Delta_r H^{\ominus} = -241.8$ кДж · моль⁻¹

- 2.33а** Рассчитайте изменение внутренней энергии в реакции образования жидкого метилацетата, если известно, что стандартная энтальпия этой реакции равна $-442 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.
- 2.33б** Рассчитайте изменение внутренней энергии в реакции образования мочевины, если известно, что стандартная энтальпия этой реакции равна $-333.51 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.
- 2.34а** При прохождении тока 3.20 А от источника 12.0 В в течение 27.0 с температура в бомбовом калориметре возросла на 1.617 К . Рассчитайте постоянную калориметра.
- 2.34б** При прохождении тока 2.86 А от источника 12.0 В в течение 22.5 с температура в бомбовом калориметре возросла на 1.712 К . Рассчитайте постоянную калориметра.
- 2.35а** При сгорании 120 мг нафталина $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{тв.})$ в бомбовом калориметре температура поднялась на 3.05 К . Рассчитайте постоянную калориметра. Насколько возрастет температура, если в тех же условиях сжечь 100 мг фенола, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}(\text{тв.})$?
- 2.35б** При сгорании 2.25 мг антрацена $\text{C}_{14}\text{H}_{10}(\text{тв.})$ в калориметре температура поднялась на 1.35 К . Рассчитайте постоянную калориметра. Насколько возрастет температура, если в тех же условиях сжечь 135 мг фенола $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}(\text{тв.})$?
- 2.36а** Рассчитайте стандартную энтальпию растворения $\text{AgCl}(\text{тв.})$ в воде, если известны энтальпии образования твердого вещества и сольватированных ионов.
- 2.36б** Рассчитайте стандартную энтальпию растворения $\text{AgBr}(\text{тв.})$ в воде, если известны энтальпии образования твердого вещества и сольватированных ионов.
- 2.37а** Стандартная энтальпия распада желтого комплекса H_3NSO_2 на NH_3 и SO_2 равна $+40 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитайте стандартную энтальпию образования H_3NSO_2 .
- 2.37б** Рассчитайте стандартную энтальпию фазового перехода графит \rightarrow алмаз, если известны стандартные энтальпии сгорания графита ($-393.51 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) и алмаза ($-395.41 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$).
- 2.38а** Стандартная энтальпия сгорания газообразного пропана равна $-2220 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, стандартная энтальпия испарения жидкого пропана составляет $+15 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитайте (а) стандартную энтальпию, (б) стандартное изменение внутренней энергии при сгорании жидкого пропана.
- 2.38б** Стандартная энтальпия сгорания газообразного бутана равна $-2878 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а стандартная энтальпия испарения жидкого бутана составляет $+21 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитайте (а) стандартную энтальпию, (б) стандартное изменение внутренней энергии при сгорании жидкого бутана.
- 2.39а** Используя стандартные энтальпии образования, рассчитайте стандартные энтальпии следующих реакций:
- $2 \text{NO}_2(\text{газ}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{газ})$
 - $\text{NH}_3(\text{газ}) + \text{HCl}(\text{газ}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{тв.})$
- 2.39б** Используя стандартные энтальпии образования, рассчитайте стандартные энтальпии следующих реакций:
- Циклопропан(газ) \rightarrow пропен(газ)
 - $\text{HCl}(\text{водн.}) + \text{NaOH}(\text{водн.}) \rightarrow \text{NaCl}(\text{водн.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$
- 2.40а** Используя данные для реакций (1) и (2), определите (а) $\Delta_r H^\ominus$ и $\Delta_r U^\ominus$ для реакции (3), (б) $\Delta_r H^\ominus$ для $\text{HCl}(\text{газ})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{газ})$ при 298 К . Считайте газы идеальными.

- (1) $\text{H}_2(\text{газ}) + \text{Cl}_2(\text{газ}) \rightarrow 2\text{HCl}(\text{газ}) \quad \Delta_r H^\ominus = -184.62 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
 (2) $2\text{H}_2(\text{газ}) + \text{O}_2(\text{газ}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{газ}) \quad \Delta_r H^\ominus = -483.64 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
 (3) $4\text{HCl}(\text{газ}) + \text{O}_2(\text{газ}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{газ}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{газ})$

2.40б Используя энтальпии приведенных ниже реакций (1) и (2), определите (а) $\Delta_r H^\ominus$ и $\Delta_r U^\ominus$ реакции (3), (б) $\Delta_f H^\ominus$ для $\text{HI}(\text{газ})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{газ})$ при 298 К. Считайте все газы идеальными.

- (1) $\text{H}_2(\text{газ}) + \text{I}_2(\text{тв.}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{газ}) \quad \Delta_r H^\ominus = +52.96 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
 (2) $2\text{H}_2(\text{газ}) + \text{O}_2(\text{газ}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{газ}) \quad \Delta_r H^\ominus = -483.64 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
 (3) $4\text{HI}(\text{газ}) + \text{O}_2(\text{газ}) \rightarrow 2\text{I}_2(\text{тв.}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{газ})$

2.41а Для реакции $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж.}) + 3\text{O}_2(\text{газ}) \rightarrow 2\text{CO}_2(\text{газ}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{газ})$ $\Delta_r U^\ominus = -1373 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 298 К. Рассчитайте $\Delta_r H^\ominus$.

2.41б Для реакции $2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(\text{тв.}) + 13\text{O}_2(\text{газ}) \rightarrow 12\text{CO}_2(\text{газ}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{газ})$ $\Delta_r U^\ominus = -772.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 298 К. Рассчитайте $\Delta_r H^\ominus$.

2.42а Рассчитайте стандартные энтальпии образования (а) $\text{KClO}_3(\text{тв.})$ с помощью энтальпии образования KCl , (б) $\text{NaHCO}_3(\text{тв.})$ — с помощью энтальпии образования CO_2 и NaOH , а также следующих данных:

- $2\text{KClO}_3(\text{тв.}) \rightarrow 2\text{KCl}(\text{тв.}) + 3\text{O}_2(\text{газ}) \quad \Delta_r H^\ominus = -89.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
 $\text{NaOH}(\text{тв.}) + \text{CO}_2(\text{газ}) \rightarrow \text{NaCO}_3(\text{тв.}) \quad \Delta_r H^\ominus = -127.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$

2.42б Рассчитайте стандартную энтальпию образования $\text{NOCl}(\text{газ})$, используя значение энтальпии образования NO (табл. 2.5) и следующие данные:

- $2\text{NOCl}(\text{газ}) \rightarrow 2\text{NO}(\text{газ}) + \text{Cl}_2(\text{газ}) \quad \Delta_r H^\ominus = +75.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$

2.43а Используя данные табл. 2.5, оцените значение стандартной энтальпии реакции $2\text{NO}_2(\text{газ}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{газ})$ при 100°C , если известна ее величина при 25°C .

2.43б Используя данные табл. 2.5, оцените значение стандартной энтальпии реакции $2\text{H}_2(\text{газ}) + \text{O}_2(\text{газ}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$ при 100°C , если известна ее величина при 25°C .

2.44а Используя данные табл. 2.5, рассчитайте $\Delta_r H^\ominus$ и $\Delta_r U^\ominus$ при (а) 298 К, (б) 378 К реакции $\text{C}(\text{графит}) + \text{H}_2\text{O}(\text{газ}) \rightarrow \text{CO}(\text{газ}) + \text{H}_2(\text{газ})$. Примите, что в указанном интервале температур все теплоемкости постоянны.

2.44б Рассчитайте $\Delta_r H^\ominus$ и $\Delta_r U^\ominus$ при 298 К и $\Delta_r H^\ominus$ при 348 К для реакции гидрогенизации ацетилен в этилен, используя энтальпии сгорания и теплоемкости этих веществ из табл. 2.5 и 2.6. Примите, что в указанном интервале температур теплоемкости постоянны.

2.45а Составьте термодинамический цикл для определения энтальпии гидратации иона Mg^{2+} , используя следующие данные: энтальпия сублимации $\text{Mg}(\text{тв.}) + 167.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; первый и второй потенциалы ионизации $\text{Mg}(\text{газ})$ 7.646 и 15.035 эВ; энтальпия диссоциации $\text{Cl}_2(\text{газ}) + 241.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; сродство к электрону $\text{Cl}(\text{газ}) - 3.78 \text{ эВ}$; энтальпия растворения $\text{MgCl}_2(\text{тв.}) - 150.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; энтальпия гидратации $\text{Cl}^-(\text{газ}) - 383.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

2.45б Составьте термодинамический цикл для определения энтальпии гидратации иона Ca^{2+} , используя следующие данные: энтальпия сублимации $\text{Ca}(\text{тв.}) + 178.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; первый и второй потенциалы ионизации $\text{Ca}(\text{газ})$ 589.7 и 1145 $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; энтальпия испарения брома $+30.91 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; энтальпия диссоциации $\text{Br}_2(\text{газ}) + 192.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; сродство к электрону $\text{Br}(\text{газ}) - 331.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; энтальпия растворения $\text{CaBr}_2(\text{тв.}) - 103.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; энтальпия гидратации $\text{Br}^-(\text{газ}) - 337 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

- 2.46а Используя приведенные в табл. 2.7 величины энтальпийных инкрементов (термохимических групп), оцените стандартную энтальпию образования (а) циклогексана, (б) 1,4-диметилгексана.
- 2.46б Используя приведенные в табл. 2.7 величины энтальпийных инкрементов (термохимических групп), оцените стандартную энтальпию образования (а) 2,2,4-триметилпентана, (б) 2,2-диметилпропана.

Задания¹⁾

Если не оговорено иное, считайте все газы идеальными. При решении используйте точное соотношение между единицами давления $1 \text{ бар} = 1.01325 \text{ атм}$. Термохимические данные в большинстве случаев относятся к 298.15 К .

Расчетные задачи

- 2.1 Рассчитайте количество теплоты, необходимое для нагревания воздуха в помещении объемом 600 м^3 от 20 до $25 \text{ }^\circ\text{С}$. Примите, что воздух — это идеальный двухатомный газ, плотность которого равна $1.21 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ при $20 \text{ }^\circ\text{С}$. Рассчитайте ΔU и ΔH процесса нагревания воздуха.
- 2.2 Рассмотрим идеальный газ, находящийся в цилиндре, который разделен на две части, А и В, свободным скользящим адиабатическим поршнем. Часть В помещена в термостат (водяную баню) с постоянной температурой. Первоначально $T_A = T_B = 300 \text{ К}$, $V_A = V_B = 2.00 \text{ л}$, $n_A = n_B = 2.00$ моля. Части А передали некоторое количество теплоты, в результате чего поршень обратимо сместился вправо, так что конечный объем В составил 1 л . Рассчитайте (а) работу, совершенную газом в А, (б) ΔU газа, находящегося в В, (в) q для газа в В, (г) ΔU для газа в половине А, (д) q для газа в А. Примите, что $C_{V,m} = 20.0 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.
- 2.3 1 моль одноатомного идеального газа ($C_{V,m} = \frac{3}{2}R$) подвергнут циклу, изображенному на рис. 2.20. (а) Определите температуры, соответствующие фигуративным точкам 1, 2 и 3. (б) Рассчитайте q , w , ΔU , ΔH для каждой стадии

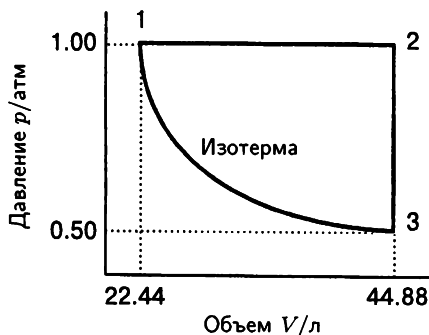


Рис. 2.20.

и всего цикла. Если имеющейся информации недостаточно для выполнения расчетов, поставьте подходящие по смыслу знаки $+$, $-$, 0 или $?$

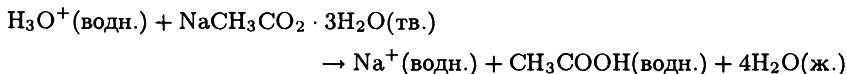
- 2.4 Кусок твердого диоксида углерода массой 5 г испарили в сосуде объемом 100 см^3 при $25 \text{ }^\circ\text{С}$. Рассчитайте работу, совершенную системой при

¹⁾ Задания, помеченные знаком †, представлены Ч. Трэппом, К. Гюнта и М. Кейди.

- (а) изотермическом расширении против внешнего давления 1.0 атм, (б) изотермическом обратимом расширении до того же объема, как и в случае (а).
- 2.5 1.0 моль CaCO_3 (тв.) нагрели до температуры разложения 800°C . Нагревание проводили в сосуде с подвижным поршнем, который первоначально находился на поверхности твердого образца. Рассчитайте работу, которую можно получить за счет полного распада карбоната кальция при 1.0 атм. Какая работа была бы совершена, если бы сосуд не был закрыт поршнем?
- 2.6 2.0 моля CO_2 при 300 К занимают объем 15.0 л. Система получила 2.35 кДж энергии в форме теплоты, в результате чего температура газа возросла до 341 К. Считая, что газ подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса, рассчитайте w , q , ΔU и ΔH .
- 2.7 70 ммольей Kr (газ) расширяются обратимо и изотермически при 373 К от объема 5.25 см^3 до 6.29 см^3 . Известно, что при этом внутренняя энергия образца увеличивается на 83.5 Дж. Используя вириальное уравнение состояния (второй вириальный коэффициент $B = -28.7\text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$), рассчитайте w , q и ΔH для этого процесса.
- 2.8 При 25°C и внешнем давлении 1 атм поршень покоится на поверхности воды. Внешнее давление очень медленно уменьшают, в результате чего испаряется 10 г воды и поглощается 22.2 кДж теплоты. Рассчитайте w , q , ΔU и ΔH .
- 2.9 Новый фторуглерод, молярная масса которого равна $102\text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, поместили в сосуд с электрическим нагревом. Когда было достигнуто давление 650 мм рт. ст. и температура 78°C , жидкость закипела. Рассчитайте молярную энтальпию и изменение внутренней энергии при испарении этого фторуглерода, если известно, что при прохождении тока 0.232 А от источника 12.0 В в течение 650 с испарилось 1.871 г вещества.
- 2.10 1 моль идеального газа с теплоемкостью $C_{p,m} = \frac{7}{2}R$ подвергнут следующему циклу: (а) изохорное нагревание до удвоенной температуры, (б) обратимое адиабатическое расширение до начальной температуры, (в) обратимое изотермическое сжатие до давления 1 атм. Рассчитайте q , w , ΔU и ΔH на каждой стадии процесса и в целом.
- 2.11 Некоторое вещество охлаждается за счет испарения жидкого метана в его нормальной точке кипения (112 К). От этого образца необходимо забрать 32.5 кДж энергии в форме теплоты. Какой объем газа должен образоваться при испарении жидкости в этом случае (давление равно 1.00 атм)?
- 2.12 Температурную зависимость молярной теплоемкости этана в интервале от 298 до 400 К можно аппроксимировать эмпирическим выражением $C_{p,m}/(\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}) = 14.73 + 0.1272(T/\text{К})$. Соответствующие уравнения для C (тв.) и H_2 (газ) приведены в табл. 2.2 (гл. 2 и приложение 3, ч. 3). Рассчитайте стандартную энтальпию образования этана при 350 К, если известно ее значение при 298 К.
- 2.13 0.727 г D-рибозы ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$) поместили в калориметр и сожгли в избытке кислорода. Подъем температуры составил 0.910 К. При сгорании в тех же условиях 0.825 г бензойной кислоты температура возросла на 1.940 К. Рассчитайте изменение внутренней энергии при сгорании D-рибозы и энтальпию ее образования, если изменение внутренней энергии при сгорании бензойной кислоты равно $-3251\text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.
- 2.14 В микрокалориметре измерена стандартная энтальпия образования металлоцена бис(бензол)хрома. Найдено, что изменение внутренней энергии в реакции $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2(\text{тв.}) \rightarrow \text{Cr}(\text{тв.}) + 2\text{C}_6\text{H}_6(\text{газ})$ составляет $\Delta_r U^\ominus(583\text{ К}) = +8.0\text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитайте энтальпию этой реакции и с ее помощью

определите стандартную энтальпию образования указанного соединения при 583 К. Изобарную теплоемкость жидкого бензола примите равной $136.1 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, газообразного — $81.67 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

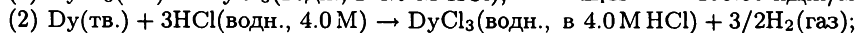
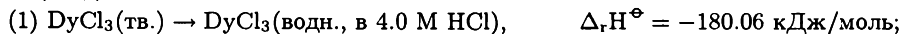
- 2.15‡ При растворении 1.3584 г тригидрата ацетата натрия в 100,0 мл 0.2 М HCl(водн.) при 25°C температура в калориметре уменьшилась на 0.397°C в результате протекания реакции



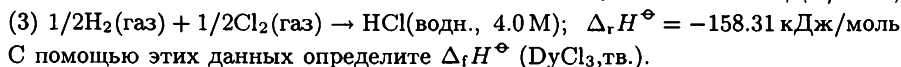
Теплоемкость калориметра равна $91.0 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$, удельная теплоемкость раствора кислоты $4.144 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{мл}^{-1}$. Определите стандартную энтальпию образования гидратированного иона натрия $\text{Na}^+(\text{водн.})$, если стандартная энтальпия образования тригидрата ацетата натрия равна $-1604 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

- 2.16‡ Новый класс соединений — фуллерены — со времени своего открытия в 1985 г. вызывает неизменный интерес у многих исследователей. Колесов и соавт. опубликовали результаты калориметрических измерений стандартных энтальпий сгорания и образования кристаллического C_{60} (V. P. Kolesov, S. M. Pimenova, V. K. Pavlovich, N. B. Tamm and A. A. Kurskaya, *J. Chem. Thermodynamics* **28**, 1121 (1996)). В ходе опытов было получено значение $-36.0334 \text{ кДж} \cdot \text{г}^{-1}$ для удельной стандартной внутренней энергии сгорания этого вещества при 298.15 К. Рассчитайте $\Delta_c H^\ominus$ и $\Delta_f H^\ominus$ фуллерена C_{60} .

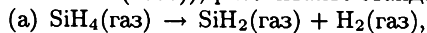
- 2.17‡ В результате термодинамических исследований DyCl₃ (E. H. P. Cordfunke, A. S. Booji, and M. Yu. Furkaliouk, *J. Chem. Thermodynamics* **28**, 1387 (1996)) была получена стандартная энтальпия образования этого вещества из следующих данных:



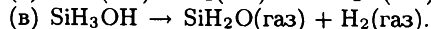
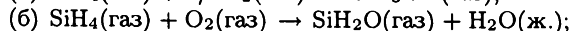
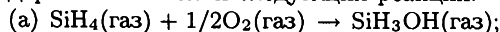
$$\Delta_f H^\ominus = -699.43 \text{ кДж/моль};$$



- 2.18‡ SiH₂ является основным интермедиатом при термодеструкции гидридов кремния, в частности силана (SiH₄) и дисилана (Si₂H₆). Моффат и др. (H. K. Moffat, K. F. Jensen, and R. W. Carr, *J. Phys. Chem.* **95**, 145 (1991)) приводят $\Delta_f H^\ominus(\text{SiH}_2) = +274 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Используя величины $\Delta_f H^\ominus(\text{SiH}_4) = +34.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $\Delta_f H^\ominus(\text{Si}_2\text{H}_6) = +80.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (*CRC Handbook* (2000)), рассчитайте стандартные энтальпии следующих реакций:



- 2.19‡ Силанон (SiH₂O) и силанол (SiH₃OH), предположительно, играют важную роль в процессе окисления силана (SiH₄). Эти вещества с гораздо большим трудом поддаются исследованию, чем их углеродные аналоги. Дарлинг и Шлегель (C. L. Darling and H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **97**, 8207 (1993)) приводят следующие величины, полученные в результате расчетов: $\Delta_f H^\ominus(\text{SiH}_2\text{O}) = -98.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $\Delta_f H^\ominus(\text{SiH}_3\text{OH}) = -282 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитайте стандартные энтальпии следующих реакций:



$$\Delta_f H^\ominus(\text{SiH}_4, \text{газ}) = +34.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ (CRC Handbook (2000)).}$$

2.20† Политропный процесс определяется уравнением $pV^n = C$, где C — постоянная величина. В одном эксперименте 1.00 моль «молекул воздуха» сжали от 1.00 бар до 10.0 бар при 25 °С двумя различными способами, которые представляют собой комбинирование обратимых политропных процессов: 1) нагревание при постоянном объеме до конечного давления, за которым следует охлаждение при постоянном давлении; 2) адиабатическое сжатие до конечного объема с последующим охлаждением при постоянном объеме. (а) Изобразите эти процессы на p, V -диаграмме и определите значение n для каждой стадии процесса. (б) Рассчитайте $q, w, \Delta U, \Delta H$ для каждой стадии и всего процесса в целом. Обратите внимание, что суммарный процесс может быть проведен в одну обратимую изотермическую стадию. Считайте, что воздух является идеальным двухатомным газом, теплоемкость которого равна $C_{p,m} = \frac{7}{2}R$.

2.21† Выведите следующие выражения для работы и теплоты обратимого политропного процесса, описываемого уравнением $pV^n = C$:

$$w = \frac{RT_1}{n-1} \left\{ \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{(n-1)/n} - 1 \right\},$$

$$q = \frac{(n-\gamma)RT_1}{(n-1)(\gamma-1)} \left\{ \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{(n-1)/n} - 1 \right\}.$$

Покажите, что эти выражения приводятся к полученным ранее для $n = 0, 1, \gamma$ и ∞ .

2.22† Аммиак сжимают в цилиндрическом сосуде с поршнем. Начальные температура и давление 30 °С и 500 кПа, конечное давление 1400 кПа. В ходе процесса получены следующие данные:

$p/\text{кПа}$	500	653	802	945	1100	1248	1400
$V/\text{л}$	1.25	1.08	0.96	0.84	0.72	0.60	0.50

(а) Является ли этот процесс политропным? (определение политропного процесса см. в задаче 2.20). Если — да, то чему равно n ? (б) Рассчитайте работу, совершенную аммиаком. (в) Какова конечная температура?

Теоретические задачи

2.23 В машине специальной конструкции на тело массой m действует сила $F \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right)$. Рассчитайте работу, которую необходимо затратить для перемещения этого тела (а) от $x = 0$ до $x = a$, (б) от $x = 0$ до $x = 2a$.

2.24 Рассчитайте работу, которая совершается при обратимом изотермическом расширении газа, подчиняющегося вириальному уравнению состояния (уравнение (1.22)). Оцените (а) работу, совершаемую 1 молею Ag при 273 К (необходимые данные приведены в табл. 1.5) и (б) таким же количеством идеального газа, если расширение происходило от 500 до 1000 см^3 .

2.25 Используя цикл, изображенный на рис. 2.21, и считая газ идеальным, рассчитайте: (а) количество молекул газа (в молях), объемы, соответствующие фигуративным точкам В и С, (б) работу, совершаемую газом вдоль путей АСВ и АDB, (в) работу, совершаемую газом при движении по изотерме АВ, (г) q и ΔU для трех указанных стадий. Примите, что $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$, $T = 313$ К.

2.26 Рассчитайте работу, совершаемую при обратимом изотермическом расширении газа Ван-дер-Ваальса. Объясните физический смысл появления коэффициентов a и b в конечном выражении. Постройте на одном графике индикаторную диаграмму для обратимого изотермического расширения (а) идеального газа,

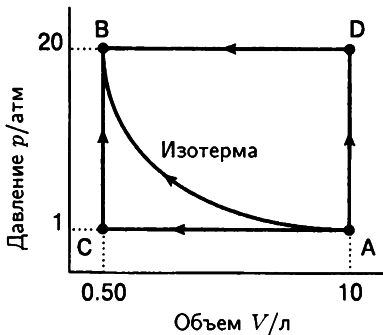


Рис. 2.21.

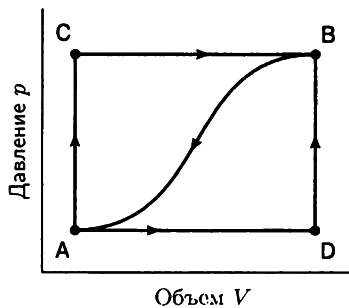


Рис. 2.22.

(б) газа Ван-дер-Ваальса с коэффициентами $a = 0$, $b = 5.11 \times 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ и (с) $a = 4.2 \text{ л}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-2}$ и $b = 0$. Указанные величины сознательно завышены, но они позволяют получить заметные различия на индикаторной диаграмме. Примите, что $V_i = 1.0 \text{ л}$, $n = 1.0 \text{ моль}$ и $T = 298 \text{ К}$.

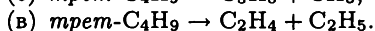
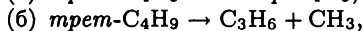
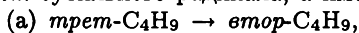
- 2.27** Когда система переходит из состояния А в состояние В вдоль пути АСВ (рис. 2.22), она получает 80 Дж теплоты и затрачивает 30 Дж на совершенные работы. (а) Какое количество теплоты получает система при изменении ее состояния вдоль пути АDB, если при этом совершается работа 10 Дж? (б) При возвращении системы из состояния В в А по кривой ВА совершается работа 20 Дж. Какое количество теплоты теряет (или приобретает) система в этом случае? (в) Найдите количество теплоты, поглощенное системой в ходе процессов AD и BD, если $U_D - U_A = +40 \text{ Дж}$.
- 2.28** Покажите, что величина ΔH в случае адиабатического расширения идеального газа может быть рассчитана как интеграл $dH = V dp$. Оцените значение этого интеграла для обратимого адиабатического расширения.
- 2.29** Выразите работу изотермического обратимого расширения газа Ван-дер-Ваальса через приведенные переменные и получите общее выражение для приведенной работы, в которое не входили бы конкретные характеристики индивидуального газа. Рассчитайте работу изотермического обратимого расширения вдоль критической изотермы от V_c до xV_c .

Применение в биологии, геологии и химической технологии

- 2.30** Глюкоза и фруктоза относятся к простым сахарам с общей формулой $C_6H_{12}O_6$. Молекулы сахарозы, или пищевого сахара, образованы ковалентно связанными глюкозными и фруктозными фрагментами; формула сахарозы — $C_{12}H_{22}O_{11}$. (а) Рассчитайте энергию, которая выделяется в форме теплоты, при сгорании на воздухе одного кубика сахара массой 1.5 г. (б) На какую высоту вы сможете подняться за счет этой энергии, если только 25% ее превращается в работу? (в) Масса обычной таблетки глюкозы составляет 2.5 г. Рассчитайте количество энергии, которое выделяется в форме теплоты при сгорании на воздухе такой таблетки. На какую высоту вы сможете подняться за счет этой энергии, если только 25% ее превращается в работу?

- 2.31** В живой клетке при условии свободного доступа кислорода глюкоза полностью окисляется до CO_2 и H_2O ; такой процесс называется *аэробным окислением* (см. дополнение 9.1). В клетках мышц кислород расходуется в результате физической нагрузки; в этом случае одна молекула глюкозы превращается в две молекулы молочной кислоты ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$) в результате так называемого анаэробного гликолиза. (а) При сгорании 0.3212 г глюкозы в бомбовом калориметре (постоянная калориметра равна $641 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1}$) подъем температуры составил 7.793 К. Рассчитайте (1) стандартную мольную энтальпию сгорания, (2) изменение внутренней энергии в реакции сгорания, (3) стандартную энтальпию образования глюкозы. (б) Каков выигрыш в энергии в форме выделяющейся теплоты (в килоджоулях на моль выделяющейся теплоты) полного аэробного окисления по сравнению с анаэробным гликолизом сахарозы до молочной кислоты?
- 2.32** Условия протекания реакций в геологических системах иногда столь отличаются от лабораторных, что нельзя пренебрегать некоторыми величинами, которые не учитываются при проведении термодинамических расчетов в обычных системах. Например, рассмотрим образование алмаза в реальных геофизических условиях. Пусть плотности графита и алмаза равны 2.27 и $3.52 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ соответственно при некоторой температуре и давлении 500 кбар. Оцените различие величин $\Delta_{\text{trs}}U$ и $\Delta_{\text{trs}}H$ в точке фазового перехода графит–алмаз.
- 2.33** При рассмотрении углеводородов в качестве топлива используют некоторые характеристики этого класса веществ. Одной из них является удельная энтальпия — количество выделяющейся теплоты, деленное на массу образца, так как с практической точки зрения значительный тепловой эффект сгорания углеводорода может быть нивелирован большой массой потребляемого топлива. Используя данные табл. 2.5 в приложении 3 (ч. 3), рассчитайте следующие величины для бутана, пентана и октана: (а) количество теплоты, выделяющейся при сгорании 1 моля, (б) количество теплоты, выделяющейся при сгорании 1 г.
- 2.34†** Используя данные табл. 2.5 в приложении 3 (ч. 3) по энтальпиям сгорания алканов ряда метан–октан, проверьте справедливость соотношения $\Delta_c H^\ominus = k\{M/(\text{г} \cdot \text{моль}^{-1})\}^n$ и рассчитайте значения параметров k и n . Оцените величину $\Delta_c H^\ominus$ для декана и сравните ее с литературными данными.
- 2.35** Термохимические свойства углеводородов можно исследовать методами молекулярного моделирования. (а) Используя базу данных по электронным структурам и соответствующее программное обеспечение, оцените величины $\Delta_c H^\ominus$ для алканов ряда метан–пентан. Чтобы рассчитать значения $\Delta_c H^\ominus$, оцените стандартные энтальпии образования $\text{C}_n\text{H}_{2(n+1)}(\text{газ})$ с помощью полуэмпирических методов (например, AM1 или PM3); воспользуйтесь справочными значениями стандартных энтальпий образования $\text{CO}_2(\text{газ})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{газ})$. (б) Сравните величины, полученные вами и приведенные в табл. 2.5, и оцените надежность оценки энтальпий методами молекулярного моделирования. (в) Проверьте справедливость соотношения $\Delta_c H^\ominus = k\{M/(\text{г} \cdot \text{моль}^{-1})\}^n$, определите значения параметров k и n .
- 2.36†** Алкильные радикалы представляют интерес как интермедиаты в процессах горения и с точки зрения содержания и превращений углеводородов в окружающей атмосфере. Сикинс и др. (P. W. Seakins, M. J. Pilling, J. T. Niiranen, D. Gutman, and L. N. Krasnoperov, *J. Phys. Chem.* **96**, 9847 (1992)) приводят значения $\Delta_f H^\ominus$ для ряда алкильных радикалов в газовой фазе. Полученные сведения необходимы при изучении пиролиза и реакций окисления углеводородов. Объединяя эти сведения с термодинамическими данными по алканам,

можно определить энтальпии реакций деструкции крупных алкильных радикалов на меньшие радикалы и алкены. Используя приведенную ниже информацию, рассчитайте стандартные энтальпии трех возможных реакций распада *трет*-бутильного радикала, а именно:



Радикал	C ₂ H ₅	<i>втор</i> -C ₄ H ₉	<i>трет</i> -C ₄ H ₉
$\Delta_f H^\ominus / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1})$	+121.0	+67.5	+51.3

- 2.37‡** Н. Коуэн опубликовал таблицы инкрементов для расчетов термодинамических параметров алкильных радикалов в газовой фазе (N. Cohen, *J. Phys. Chem.* **96**, 9052 (1992)). Он предлагает рассчитывать энтальпии образования с помощью энтальпий разрыва связей С–Н: первичных (–(H)C(H)–H) 420.5 кДж · моль⁻¹; вторичных (–(C)C(H)–H) 410.5 кДж · моль⁻¹; третичных (–(C)C(C)–H) 398.3 кДж · моль⁻¹. Оцените $\Delta_f H^\ominus$ (а) C₂H₅, (б) *втор*-C₄H₉, (в) *трет*-C₄H₉. ($\Delta_f H^\ominus$ (2-метилпропан, газ) = –134.2 кДж · моль⁻¹.)

ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ: РАСЧЕТЫ

В данной главе будут раскрыты некоторые возможности термодинамики, показано, как установить соотношения между различными свойствами системы. Используемый метод основан на том экспериментальном факте, что внутренняя энергия и энтальпия являются функциями состояния. Рассматривается следующий очень важный прием в термодинамике: интересующая величина не определяется непосредственно, а рассчитывается комбинированием других величин, измеряемых экспериментально. Выведенные соотношения позволяют объяснить сжижение газов и установить количественное соотношение между теплоемкостями вещества при постоянных давлении и объеме.

В разд. 2.2 было введено понятие **функции состояния** как величины, не зависящей от способа достижения состояния. Такие величины можно рассматривать как функции некоторых переменных, например давления и температуры, определяющих текущее состояние системы. Примерами функций состояния являются внутренняя энергия и энтальпия, так как они зависят от текущего состояния системы, но не зависят от ее предыстории. Величины, которые зависят от пути перехода в данное состояние, называются **функциями пути**. Примерами функций пути являются работа, которая совершается для достижения некоторого состояния, и теплота. Мы не говорим, что система в некотором состоянии обладает работой или теплотой. Энергия, переносимая в виде работы и теплоты, всегда относится к выбранному пути, а не к самому текущему состоянию.

Функции состояния и полные дифференциалы

Используя математические свойства функций состояния, можно сделать важные заключения о соотношениях между физическими величинами и установить совершенно неожиданные, на первый взгляд, связи между ними. Практическая значимость этих результатов состоит в том, что комбинируя результаты измерений различных величин можно получить значение интересующей нас функции.

3.1. Функции состояния и функции пути

Рассмотрим систему, претерпевающую изменения, изображенные на рис. 3.1. В начальном состоянии i внутренняя энергия системы равна U_i . В результате адиабатического расширения до состояния f система совершает работу. В конечном состоянии внутренняя энергия системы равна U_f , а работа, совершенная системой при ее переходе по пути 1 из точки i в точку f , равна w . Необходимо подчеркнуть особенности терминологии: U — это функция состояния, а w — это функция пути. Теперь рассмотрим другой процесс — путь 2, при котором начальное и конечное состояния являются теми же, что и для пути 1, но процесс расширения не адиабатический. Внутренние энергии в начальном и конечном состояниях остались теми же, что и в процессе 1 (так как U — функция состояния). Но в процессе 2 системе передается энергия q' в форме теплоты и работа w' не равна w . Работа и теплота являются функциями пути. Согласно аналогии с восхождением на гору (разд. 2.2), изменение высоты (функция состояния) не зависит от пути восхождения, а пройденное расстояние (функция пути) зависит от пути между начальной и конечной точками.

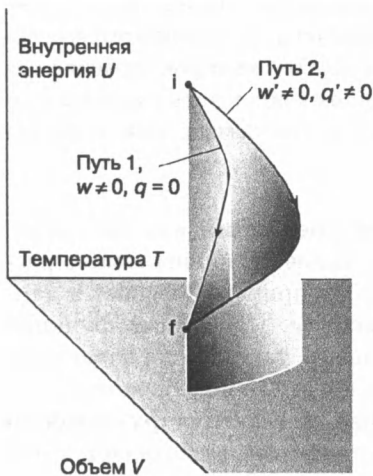


Рис. 3.1. Внутренняя энергия системы изменяется при изменении объема и температуры. Адиабатическое и неадиабатическое изменения состояния системы показаны как пути 1 и 2 соответственно: они характеризуются различными значениями q и w , но одним и тем же значением ΔU .

3.2. Полные и неполные дифференциалы

Если происходит изменение состояния системы вдоль некоторого пути (например, при ее нагревании), то внутренняя энергия U изменяется от U_i до U_f , и полное ее изменение равно сумме (интегралу) всех бесконечно малых изменений вдоль данного пути:

$$\Delta U = \int_i^f dU. \quad (3.1)$$

Величина ΔU зависит от начального и конечного состояний, но не зависит от пути перехода между ними. Независимость интеграла от пути перехода означает, что dU является **полным дифференциалом**. В общем случае полный

дифференциал является бесконечно малой величиной, в результате интегрирования которой получается результат, не зависящий от пути перехода между начальным и конечным состояниями.

Когда система нагревается, полная энергия, передаваемая ей в форме теплоты, равна сумме всех величин энергии, передаваемых ей в каждой точке пути:

$$q = \int_{i, \text{ путь}}^f dq. \quad (3.2)$$

Отметим различие между данным уравнением и уравнением (3.1). Во-первых, мы не пишем Δq , так как q не является функцией состояния, и энергия, передаваемая в форме теплоты, не может быть выражена как $q_f - q_i$. Во-вторых, необходимо определить путь интегрирования, так как q зависит от выбранного пути (например, при адиабатическом переходе $q = 0$, тогда как при неадиабатическом переходе между теми же самыми состояниями $q \neq 0$). Такая зависимость от пути перехода означает, что dq является **неполным дифференциалом**. В общем случае неполный дифференциал является бесконечно малым изменением, в результате интегрирования которого получается величина, которая зависит от пути перехода между начальным и конечным состояниями. Часто dq записывается как $\bar{d}q$, чтобы подчеркнуть, что эта величина не является полным дифференциалом.

Работа, совершенная над системой для ее перевода из одного состояния в другое, зависит от пути перехода между этими состояниями; например, в общем случае эта работа будет различной для адиабатического и неадиабатического переходов. Следовательно, dw является неполным дифференциалом. Часто dw записывают как $\bar{d}w$.

Пример 3.1. Расчет работы, теплоты и внутренней энергии.

Рассмотрим идеальный газ в цилиндре с поршнем. Допустим, что начальному состоянию соответствуют параметры T, V_i , а конечному — T, V_f . Изменение состояния может быть произведено разными способами; простейшими из них являются следующие: 1) свободное расширение против нулевого внешнего давления (путь 1); 2) обратимое изотермическое расширение (путь 2). Рассчитайте w, q и ΔU для каждого процесса.

Методика решения. В термодинамике, чтобы найти исходный пункт для расчетов, часто бывает полезно обратиться к основам и отсюда найти способ выражения величины, которую необходимо рассчитать, через другие величины, которые рассчитываются проще. Так как внутренняя энергия идеального газа определяется только кинетической энергией его молекул, она не зависит от объема, занимаемого молекулами; таким образом, при любом изотермическом процессе $\Delta U = 0$. Известно, что в общем случае $\Delta U = q + w$. Решение обсуждаемой задачи зависит от возможности объединить эти два выражения. В гл. 2 получен ряд соотношений, опреляющих работу разнообразных процессов, и в данном случае необходимо выбрать подходящие.

Ответ. Так как для обеих траекторий $\Delta U = 0$ и $\Delta U = q + w$, то для каждого из рассматриваемых случаев $q = -w$. Работа свободного расширения газа равна нулю (разд. 2.36); поэтому для пути 1 $w = 0$ и $q = 0$. Для пути 2 работа определяется уравнением (2.13); значит, $w = -nRT \ln(V_f/V_i)$ и соответственно $q = nRT \ln(V_f/V_i)$.

Упражнение 3.1. Рассчитайте значения q , w и ΔU для необратимого изотермического расширения идеального газа против постоянного внешнего давления, не равного нулю.

$$[q = p_{\text{ex}} \Delta V, w = -p_{\text{ex}} \Delta V, \Delta U = 0]$$

Соотношения между термодинамическими функциями

Тот факт, что какая-нибудь функция является функцией состояния, имеет важные и очень полезные следствия. В данной главе показано, как можно использовать свойства функций состояния, чтобы установить новые соотношения между физическими свойствами системы.

3.3. Изменения внутренней энергии

Рассмотрим следствия того, что dU является полным дифференциалом, учитывая, что для закрытой системы постоянного состава (единственный тип системы, рассматриваемой в данной главе) U зависит от объема и температуры.¹⁾

а) Общее рассмотрение

Если при постоянной температуре V изменяется до значения $V + dV$, то U изменяется до

$$U' = U + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV.$$

Коэффициент $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$, наклон графика зависимости U от V при постоянной температуре, является частной производной²⁾ U по V (рис. 3.2). Если T изменяется до значения $T + dT$ при постоянном объеме (рис. 3.3), то внутренняя энергия изменяется до значения

$$U' = U + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT.$$

Теперь предположим, что на бесконечно малые величины изменяются и V , и T (рис. 3.4). Новое значение внутренней энергии (если пренебречь малыми величинами второго порядка, пропорциональными $dVdT$), равно

$$U' = U + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT.$$

¹⁾ U могла бы рассматриваться как функция V , T и p ; но так как из уравнения состояния можно выразить p через V и T , то p не является независимой переменной. Мы могли бы выбрать p , T или p , V в качестве независимых переменных, но нашей задаче отвечают переменные V , T .

²⁾ Частные производные рассматриваются в приложении 1 (см. ч. 3).

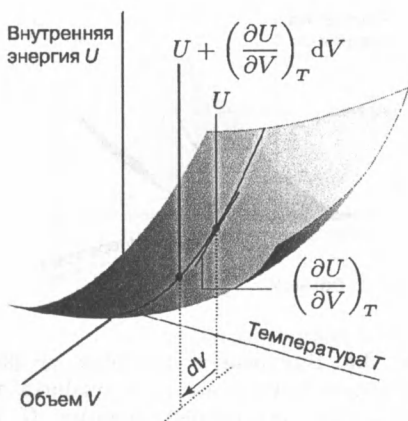


Рис. 3.2. Частная производная $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ представляет собой тангенс угла наклона графика зависимости U от V при постоянной температуре T .

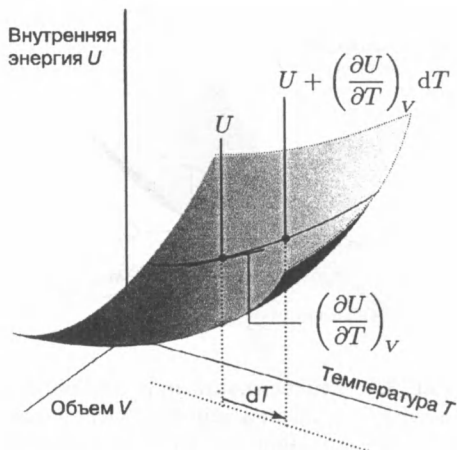


Рис. 3.3. Частная производная $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ представляет собой тангенс угла наклона графика зависимости U от T при постоянном объеме V .

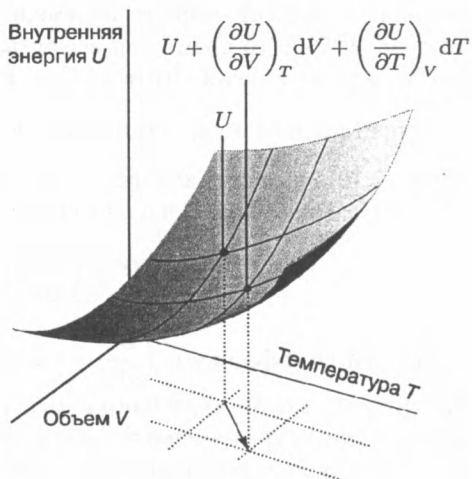


Рис. 3.4. Общее изменение внутренней энергии U при одновременном изменении объема V и температуры T . Если пренебречь бесконечно малыми второго порядка, то общее изменение внутренней энергии равно сумме изменений, вызываемых изменением каждого из параметров в отдельности.

В результате бесконечно малого изменения параметров внутренняя энергия U' отличается от U на бесконечно малую величину dU . Из последнего уравнения следует очень важный результат:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT. \quad (3.3)$$

Смысл этого уравнения состоит в том, что в закрытой системе постоянного состава любое бесконечно малое изменение внутренней энергии пропорционально

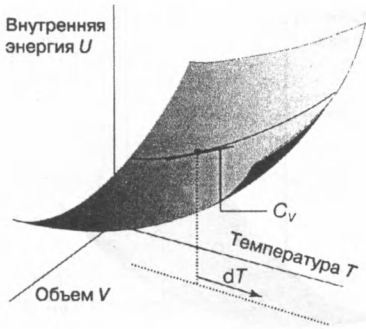


Рис. 3.5. Теплоемкость при постоянном объеме (C_V) равна тангенсу угла наклона графика зависимости U от температуры T при постоянном объеме V .

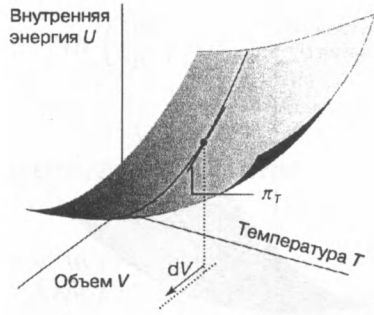


Рис. 3.6. Внутреннее давление π_T равно тангенсу угла наклона графика зависимости внутренней энергии U от объема V при постоянной температуре T .

бесконечно малым изменениям объема и температуры, а коэффициенты пропорциональности являются ее частными производными.

Частная производная определяется наклоном графика зависимости физической величины от *одной* из переменных, от которой данная величина зависит (см. рис. 2.12), в то время как все остальные переменные остаются постоянными. Во многих случаях этот наклон поддается непосредственной физической интерпретации. Мы уже сталкивались с частной производной $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ в уравнении (2.19), согласно которому она является теплоемкостью при постоянном объеме C_V (рис. 3.5). Следовательно, можно написать

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + C_V dT. \quad (3.4)$$

Другой коэффициент, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$, играет важную роль в термодинамике, так как является мерой изменения внутренней энергии вещества, когда при постоянной температуре изменяется его объем (рис. 3.6). Обозначим его π_T (так как он имеет размерность давления) и назовем **внутренним давлением**:

$$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T. \quad (3.5)$$

Далее мы увидим, что внутреннее давление является мерой сил когезии в образце. Тогда

$$dU = \pi_T dV + C_V dT. \quad (3.6)$$

Если при изотермическом расширении образца ($dV > 0$) внутренняя энергия увеличивается ($dU > 0$) (случай, когда преобладают силы притяжения между частицами), внутренняя энергия возрастает при увеличении объема и $\pi_T > 0$

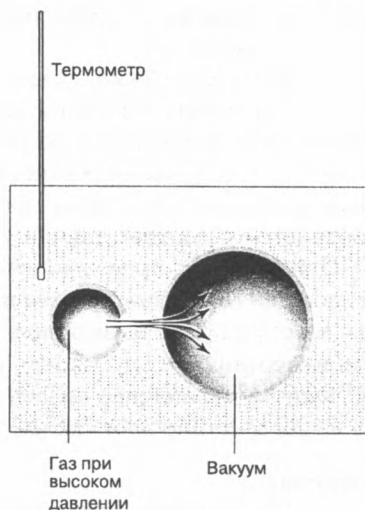
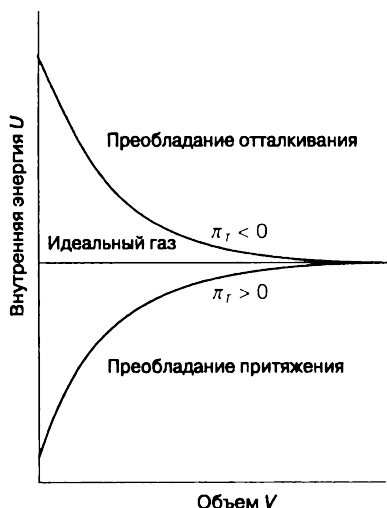


Рис. 3.7. Внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема (при постоянной температуре). Если в реальном газе преобладают силы притяжения, то при увеличении объема внутренняя энергия увеличивается, так как молекулы в среднем становятся более удаленными друг от друга. Если преобладают силы отталкивания, то внутренняя энергия уменьшается при расширении газа.

Рис. 3.8. Схема прибора, использованного Джоулем для измерения изменения внутренней энергии при изотермическом расширении газа. Поглощенная газом теплота пропорциональна изменению температуры ванны.

(рис. 3.7). Когда же взаимодействие между молекулами отсутствует, внутренняя энергия не зависит от расстояния между ними и поэтому не зависит от объема, занимаемого образцом. Следовательно, для идеального газа

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (3.7)^\circ$$

или, короче, $\pi_T = 0$. Соотношение $\pi_T = 0$ (означающее, что внутренняя энергия не зависит от объема, занимаемого образцом) может быть принято в качестве определения идеального газа, так как далее будет показано, что из него следует уравнение состояния $pV = nRT$.

б) Опыт Джоуля

Джеймс Джоуль полагал, что можно измерить величину π_T , регистрируя изменение температуры газа при его расширении в вакуум. Он использовал два металлических сосуда, погруженных в водяную баню (рис. 3.8). Один из них был заполнен воздухом с давлением около 22 атм, а другой — откачан. Джоуль попытался определить изменение температуры воды в бане, после того как

кран был открыт и воздух расширился в вакуум, и обнаружил, что температура не изменилась.

Термодинамический смысл данного эксперимента состоит в следующем. При расширении газа в вакуум работа не совершалась, $w = 0$. Так как температура бани не изменилась, то теплообмена в системе (газе) также не происходило, т. е. $q = 0$. Следовательно, в пределах погрешности эксперимента $\Delta U = 0$. Отсюда следует, что, когда газ расширяется изотермически, U существенно не изменяется и соответственно $\pi_T = 0$.

Однако опыт, проведенный Джоулем, был слишком грубым. В частности, теплоемкость аппаратуры была так велика, что изменение температуры, которое на самом деле вызывалось расширяющимся газом, было слишком малым для измерения. Опыт Джоуля имел то же значение, что и эксперимент Бойля: он показал важнейшее предельное свойство газа — свойство идеального газа, но не зарегистрировал слабые проявления свойств реальных газов.

Пояснение 3.1.

Для аммиака при 300 К и 1.0 бар $\pi_T = 840$ Па и $C_{V,m} = 27.32$ Дж \cdot К $^{-1}$ \cdot моль $^{-1}$. Изменение его мольной внутренней энергии при нагревании на 2.0 К и сжатии на 100 см 3 приблизительно равно

$$\begin{aligned} \Delta U_m &\approx (840 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{моль}^{-1}) \times (-100 \times 10^{-6} \text{ м}^3) \\ &\quad + (27.32 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}) \times (2.0 \text{ К}) \\ &\approx -0.084 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} + 55 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = 55 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Обратите внимание, что для данного газа вклад слагаемого, отражающего нагревание, значительно превышает компрессионную составляющую.

в) Изменения внутренней энергии при постоянном давлении

Частные производные обладают многими полезными свойствами, и некоторые из них, которые мы будем часто использовать, рассматриваются в приложении 1. Квалифицированное использование их часто позволяет выразить неизвестные величины через другие переменные, которые могут быть интерпретированы или измерены.

В качестве примера предположим, что необходимо выяснить, как изменяется с температурой внутренняя энергия системы при постоянном давлении. Если разделить обе части уравнения (3.6) на dT и использовать условие постоянства давления, так что вместо $\frac{dU}{dT}$ в левой части получается $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p$, то придем к выражению

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \pi_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + C_V. \quad (3.8)$$

В термодинамике обычно бывает полезно проанализировать полученное в результате математических преобразований выражение, подобное этому, чтобы попытаться выяснить физический смысл содержащихся в нем величин. Производная в правой части представляет собой тангенс угла наклона графика

Таблица 3.1. Коэффициенты расширения (α) и изотермические сжимаемости (κ_T)^{а)}

Вещество	$\alpha/(10^{-4} \text{ K}^{-1})$	$\kappa_T/(10^{-6} \text{ атм}^{-1})$
Бензол	12.4	92.1
Алмаз	0.030	0.187
Свинец	0.861	2.21
Вода	2.1	49.6

^{а)} Дополнительные данные приведены в приложении 3 (ч. 3).

зависимости объема от температуры (при постоянном давлении). Обычно эта величина приводится в таблицах как **коэффициент расширения** α вещества¹⁾, который определяется формулой

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad [3.9]$$

Большая величина α означает, что объем образца сильно зависит от температуры. Некоторые экспериментальные значения приведены в табл. 3.1.

Пример 3.2. Использование коэффициента расширения газа.

Выведите выражение для коэффициента расширения идеального газа.

Методика решения. Коэффициент расширения определяется формулой (3.9). Воспользуемся этой формулой, подставив в него величину V в виде функции от T , используя уравнение состояния идеального газа. Согласно формуле (3.9), давление p считается постоянным.

Ответ. Так как $pV = nRT$,

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial(nRT/p)}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{pV} = \frac{1}{T}.$$

Ясно, что чем выше температура, тем слабее она влияет на объем.

Упражнение 3.2. Оцените α для газа, уравнение состояния которого имеет вид

$$p = \frac{nRT}{V - nb}.$$

$$\left[\alpha = \frac{1}{T} \left(1 - \frac{b}{V_m} \right) \right]$$

Вводя выражение (3.9) для α в формулу для $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p$, получаем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \alpha \pi_T V + C_V. \quad (3.10)$$

¹⁾ Как и теплоемкость, коэффициент объемного расширения смеси зависит от того, изменяется ее состав или нет. В данной главе мы имеем дело только с чистыми веществами, так что это осложнение можно не учитывать.

Уравнение (3.10) имеет общий характер (при условии, что система закрытая и ее состав постоянен). Оно выражает зависимость внутренней энергии от температуры при постоянном давлении через величины C_V , которая может быть определена в эксперименте, α , которая может быть определена в другом эксперименте, и π_T . Для идеального газа $\pi_T = 0$ и поэтому для него

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_V. \quad (3.11)^\circ$$

Это означает, что для идеального газа теплоемкость при постоянном объеме равна тангенсу угла наклона графика зависимости внутренней энергии от температуры при постоянном давлении, так же как и (по определению) тангенсу угла наклона графика зависимости внутренней энергии от температуры при постоянном объеме.

3.4. Зависимость энтальпии от температуры

Аналогичные преобразования можно провести и с энтальпией $H = U + pV$. Каждая из величин U , p и V является функцией состояния; следовательно, H также является функцией состояния, а dH — полным дифференциалом.

а) Изменения энтальпии при постоянном объеме

Изменение энтальпии с температурой при постоянном давлении определяется теплоемкостью при постоянном давлении C_p . Простота этой связи показывает, что H является полезной термодинамической функцией, когда можно поддерживать постоянным давление. В качестве примера приведем соотношение (2.24) $\Delta H = q_p$. Исходя из этого, мы будем рассматривать H как функцию p и T и применим аргументацию разд. 3.3, чтобы найти вид зависимости H от температуры при постоянном объеме. Это соотношение полезно для установления связи теплоемкостей при постоянных давлении и объеме, а также при обсуждении процесса сжижения газов.

Используя те же аргументы, что и для U (но с заменой V на p), получаем, что для закрытой системы постоянного состава

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT. \quad (3.12)$$

Второй коэффициент по определению является теплоемкостью при постоянном давлении C_p ; следовательно,

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp + C_p dT. \quad (3.13)$$

Преобразования этого выражения сложнее, чем предыдущего, но в обосновании 3.1 показано, что оно приводится к формуле

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = \left(1 - \frac{\alpha\mu}{\kappa_T}\right) C_p, \quad (3.14)$$

где **изотермическая сжимаемость** κ_T (каппа) определена как

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad [3.15]$$

а **коэффициент Джоуля—Томсона** μ (мю) как

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H. \quad [3.16]$$

Формула (3.14) применима для любого вещества. Так как все величины в ней могут быть измерены, то можно выяснить, как H зависит от T при постоянном объеме образца.

Обоснование 3.1.

Сначала разделим уравнение (3.13) на dT и введем условие постоянства объема:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + C_p.$$

Третья по счету производная в этом выражении, возможно, связана с коэффициентом термического расширения $(\partial V/\partial T)_p$. Из *цепного соотношения Эйлера* (см. приложение 1 (ч. 3)) следует, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -1,$$

и, значит,

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

Но в этом выражении стоит производная $(\partial T/\partial V)_p$, а не $(\partial V/\partial T)_p$. Однако тождество обращения $(\partial y/\partial x)_z = 1/(\partial x/\partial y)_z$ позволяет перевернуть частные производные и написать

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = -\frac{(\partial V/\partial T)_p}{(\partial V/\partial p)_T} = \frac{\alpha}{\kappa_T}.$$

Теперь мы должны преобразовать $(\partial H/\partial p)_T$. Цепное соотношение позволяет написать эту частную производную в виде

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{(\partial p/\partial T)_H (\partial T/\partial H)_p}.$$

Обе производные в правой части можно перенести в числитель,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

и трактовать их как теплоемкость при постоянном давлении C_p и коэффициент Джоуля—Томсона μ согласно его определению по формуле (3.16). Следовательно,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -\mu C_p.$$

Теперь, если подставить это выражение в первое уравнение данного обоснования, то получим формулу (3.14).

б) Изотермическая сжимаемость

Знак минус в выражении (3.15) для κ_T означает, что изотермическая сжимаемость κ_T положительна, так как повышение давления ($dp > 0$) вызывает уменьшение объема ($dV < 0$). Изотермическая сжимаемость пропорциональна тангенсу угла наклона графика зависимости объема от давления при постоянной температуре. Несколько значений κ_T приведено в табл. 3.1. Для идеального газа эта величина получается при подстановке уравнения состояния идеального газа в соотношение (3.15):

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial(nRT/p)}{\partial p} \right)_T = -\frac{nRT}{V} \left(-\frac{1}{p^2} \right) = \frac{1}{p}. \quad (3.17)^\circ$$

Это выражение показывает, что чем выше давление газа, тем меньше его сжимаемость.

Пример 3.3. Расчеты с использованием изотермической сжимаемости.

Изотермическая сжимаемость воды при температуре 20°C и давлении 1 атм равна $4.96 \times 10^{-5} \text{ атм}^{-1}$. Как изменится объем, если при постоянной температуре образец объемом 50 см^3 подвергнуть дополнительному давлению 1000 атм?

Методика решения. Из определения величины κ_T известно, что при постоянной температуре бесконечно малое изменение давления вызывает изменение объема

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp = -\kappa_T V dp.$$

При изменении давления на некоторую конечную величину необходимо проинтегрировать обе части данного уравнения. Когда мы сталкиваемся с интегрированием, в качестве первого приближения (для веществ не в газообразном состоянии) можно предположить, что подынтегральное выражение постоянно во всем интервале интегрирования.

Ответ. Необходимо проинтегрировать следующее выражение:

$$\int_{V_i}^{V_f} dV = - \int_{p_i}^{p_f} \kappa_T V dp.$$

Интеграл в левой части равен ΔV . Если предположить, что κ_T и V в первом приближении постоянны во всем заданном интервале давлений, то

$$\Delta V = -\kappa_T V \int_{p_i}^{p_f} dp = -\kappa_T V \Delta p.$$

Подстановка числовых значений в последнее выражение дает

$$\Delta V = -(4.96 \times 10^{-5} \text{ атм}^{-1}) \times (50 \text{ см}^3) \times (1000 \text{ атм}) = -2.5 \text{ см}^3.$$

Примечание. Так как уменьшение объема составляет лишь 5%, то допущение в качестве первого приближения постоянства V и κ_T вполне допустимо. Но очень высокие давления повлекут значительные изменения объема.

Упражнение 3.3. На образец меди объемом 50 см^3 воздействует избыточное давление 100 атм при одновременном повышении температуры на 5.0 K . Оцените общее изменение объема.

в) Эффект Джоуля—Томсона

Анализ коэффициента Джоуля—Томсона лежит в основе решения технологических проблем сжижения газов. Для их решения необходимо дать его физическую интерпретацию, провести необходимые измерения.

Как показано в обосновании 3.2, Джоулем и Уильямом Томсоном (позднее ставшим лордом Кельвином) был установлен факт постоянства энтальпии при изменении состояния потока газа. Они провели опыт, в котором газ расширялся через пористую перегородку таким образом, что с обеих ее сторон сохранялись постоянные, но различающиеся между собой давления (рис. 3.9). Они измеряли разность температур, возникавшую в результате такого процесса. Все устройство было изолировано, так что процесс протекал адиабатически. Было обнаружено, что в части устройства с более низким давлением температура оказалась пониженной, а разность температур была пропорциональна разности давлений. Этот эффект теперь называется **эффектом Джоуля—Томсона**.

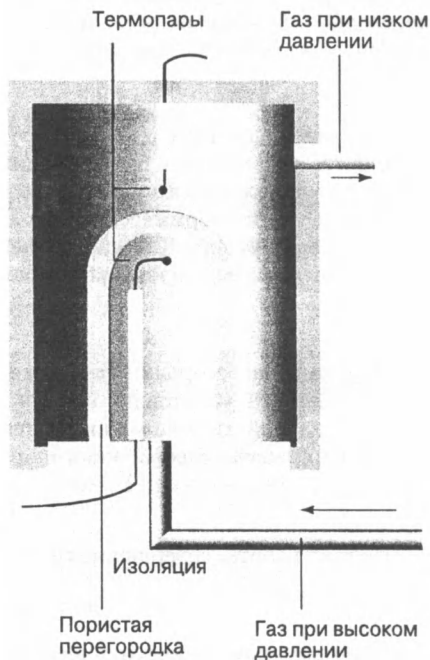


Рис. 3.9. Схема прибора для измерения эффекта Джоуля—Томсона. Газ расширяется через пористую перегородку, которая действует как дроссель, и прибор в целом термоизолирован. Как поясняется в тексте, такое устройство соответствует изоэнтальпийному расширению (расширению при постоянной энтальпии). В зависимости от условий при расширении происходит нагревание или охлаждение газа.

Обоснование 3.2.

Покажем, что расширение газа в экспериментальном устройстве происходит при постоянной энтальпии. Так как все изменения состояния газа происходят адиабатически, то

$$q = 0, \quad \text{что означает } \Delta U = w.$$

Чтобы рассчитать работу, совершаемую при прохождении газа через перегородку, рассмотрим переход определенного его количества из части устройства с более

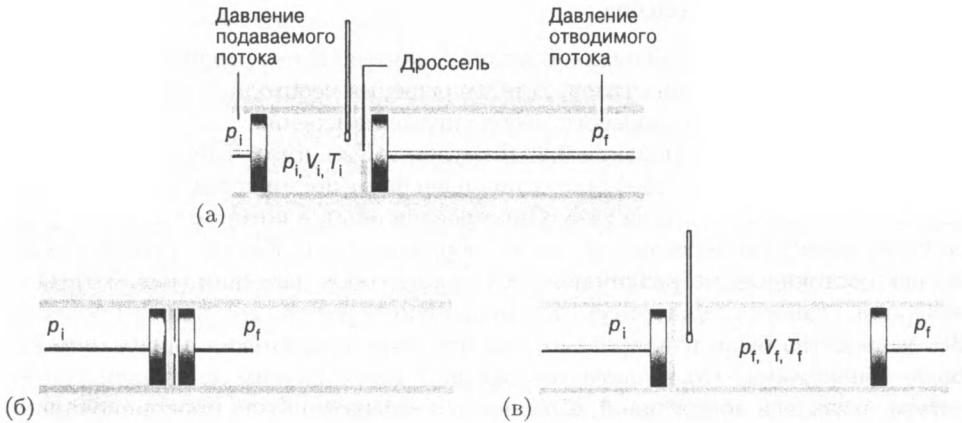


Рис. 3.10. Схема, поясняющая расширение Джоуля—Томсона с точки зрения термодинамики. В качестве поршней выступают подаваемый и отводимый газовые потоки, которые поддерживают постоянные давления с каждой стороны дросселя. При переходе от диаграммы (а) к диаграмме (в), которые показывают прохождение определенного количества газа через дроссель, энтальпия не изменяется.

высоким давлением p_i , температурой T_i и объемом V_i (рис. 3.10). Газ переходит в часть устройства с более низким давлением p_f , в которой то же самое количество газа находится при температуре T_f и занимает объем V_f . Газ в левой части устройства изотермически сжимается подводимым газовым потоком, действующим как поршень. Так как давление равно p_i , а объем изменяется от V_i до 0, то совершенная над газом работа равна

$$w_1 = -p_i(0 - V_i) = p_i V_i.$$

Справа от перегородки газ изотермически расширяется (возможно, при другой постоянной температуре) против давления p_f , обеспечиваемого отводимым потоком газа, действующим как отодвигаемый поршень. Объем изменяется от 0 до V_f , так что работа, совершенная над газом в этой части, равна

$$w_2 = -p_f(V_f - 0) = -p_f V_f.$$

Полная работа, совершенная над газом, равна сумме этих двух величин:

$$w = w_1 + w_2 = p_i V_i - p_f V_f.$$

Следовательно, изменение внутренней энергии газа при его переходе через пористую перегородку равно

$$U_f - U_i = w = p_i V_i - p_f V_f.$$

Преобразование этого выражения дает

$$U_f + p_f V_f = U_i + p_i V_i, \quad \text{или } H_f = H_i.$$

Следовательно, процесс расширения газа представляет собой **изоэнтальпийный процесс** — процесс при постоянной энтальпии.



Рис. 3.11. Изотермический коэффициент Джоуля—Томсона равен тангенсу угла наклона графика зависимости энтальпии от давления при постоянной температуре.

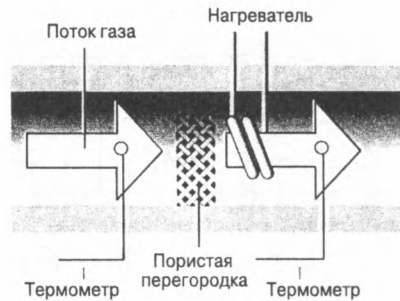


Рис. 3.12. Схема устройства для измерения изотермического коэффициента Джоуля—Томсона. Нагревание электрическим током, которое требуется для компенсации эффекта охлаждения при расширении газа, интерпретируется как ΔH и используется для расчета производной $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$, преобразуемой в величину μ , как указано в тексте.

На опыте измеряется отношение изменения температуры к разности давлений, $\frac{\Delta T}{\Delta p}$. Если учесть постоянство энтальпии и предположить, что Δp — малая величина, то измеряемой величиной является $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ — коэффициент Джоуля—Томсона μ . Другими словами, физический смысл μ состоит в том, что эта величина есть отношение изменения температуры к разности давлений в процессе адиабатического расширения газа.

Современный метод измерения μ является косвенным и состоит в измерении **изотермического коэффициента Джоуля—Томсона**, определяемого выражением

$$\mu_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T. \quad [3.18]$$

Величина μ_T представляет собой тангенс угла наклона графика зависимости энтальпии от давления при постоянной температуре (рис. 3.11). Как показывает последнее выражение в обосновании 3.1, коэффициенты μ и μ_T связаны соотношением

$$\mu_T = -C_p \mu. \quad (3.19)$$

При измерении величины μ_T газ при постоянном давлении непрерывно прокачивается через теплообменник (который нагревает его до необходимой температуры) и затем через пористую перегородку внутри термоизолированного

Таблица 3.2. Температуры инверсии $T_{\text{инв}}$, замерзания (плавления) $T_{\text{пл}}$, кипения $T_{\text{кип}}$ и коэффициенты Джоуля—Томсона (μ) при 1 атм и 298 К^{а)}

Вещество	$T_{\text{инв}}/\text{К}$	$T_{\text{пл}}/\text{К}$	$T_{\text{кип}}/\text{К}$	$\mu/(\text{К} \cdot \text{атм}^{-1})$
Ag	723	83.8	87.3	
CO ₂	1500		194.7	1.11
He	40		4.2	-0.060
N ₂	621	63.3	77.4	0.25

а) Дополнительные данные приведены в приложении 3 (ч. 3).



Рис. 3.13. Знак коэффициента Джоуля—Томсона μ зависит от условий. Внутри границы выделенной области знак этого коэффициента положительный, а вне границы — отрицательный. При фиксированном давлении температура непосредственно на границе области — это «температура инверсии» газа при данном давлении. В том случае, когда требуется охлаждение, при заданном давлении температура должна быть ниже определенного значения, однако если температура становится слишком низкой, то вновь происходит пересечение границы и происходит нагревание. Снижение давления при адиабатических условиях сдвигает систему вдоль одной из изоэнтальп, линии постоянной энтальпии. Кривая температуры инверсии проходит через точки пересечения с изоэнтальпами, в которых наклоны кривых изменяются от отрицательных к положительным.

сосуда. Измеряется резкое падение давления, а эффект охлаждения в точности компенсируется электрическим нагревателем, расположенным сразу же за перегородкой (рис. 3.12). Энергия, потребляемая нагревателем, измеряется. Так как поглощенная теплота отождествляется с изменением энтальпии газа ΔH ($\Delta H = q_p$), а изменение давления Δp известно, то величину μ_T можно найти как $\frac{\Delta H}{\Delta p}$ при $\Delta p \rightarrow 0$ и затем преобразовать в величину μ . Некоторые значения, полученные таким способом, приведены в табл. 3.2.

Для реальных газов коэффициенты Джоуля—Томсона не равны нулю и в зависимости от типа газа, давления, соотношения сил межмолекулярного притяжения и отталкивания и температуры знак коэффициента может быть положительным или отрицательным (рис. 3.13). Положительный знак означает, что dT отрицательно, когда отрицательно dp , и в этом случае при расширении газ охлаждается. Газы, нагревающиеся при одних температурах ($\mu < 0$), проявляют эффект охлаждения ($\mu > 0$) при других температурах, более низких, чем их верхняя температура инверсии $T_{\text{инв}}$ (табл. 3.2, рис. 3.14). Как



Рис. 3.14. Температуры инверсии для трех реальных газов — азота, водорода и гелия.

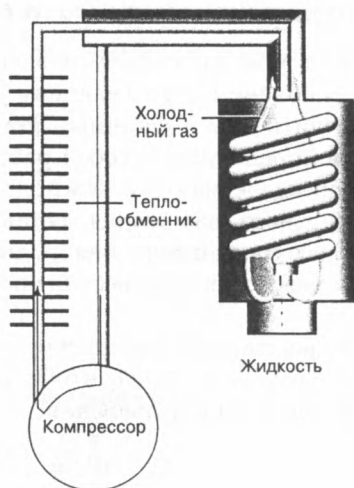


Рис. 3.15. Схема, показывающая принцип работы холодильника Линде. Газ перекачивается по циклу, и до тех пор, пока его температура остается ниже температуры инверсии, он охлаждается при расширении в процессе прохождения через дроссель. Охлажденный газ охлаждает газ с повышенным давлением, который затем при расширении охлаждается еще больше. В конце концов из дросселя начинает стекать сжиженный газ.

показано на рис. 3.14, обычно газ имеет две температуры инверсии: одну более высокую и другую более низкую.

В «холодильнике Линде» эффект Джоуля—Томсона используется для сжижения газов (рис. 3.15). При повышенном давлении газ расширяется через дроссель, при этом он охлаждается и циркулирует вслед за поступающим газом. Поступающий газ является уже охлажденным, а последующее расширение охлаждает его еще больше. Наступает момент, когда циркулирующий газ охлаждается до такой степени, что он конденсируется в жидкость.

Для идеального газа $\mu = 0$ и, следовательно, при его расширении по методу Джоуля—Томсона температура не изменяется.¹⁾ Это четко указывает на роль межмолекулярных сил в определении величины эффекта. Однако коэффициент Джоуля—Томсона для реального газа не обязательно приближается к нулю при уменьшении давления, даже в том случае, когда его уравнение состояния приближается к уравнению состояния идеального газа. Этот коэффициент аналогичен величинам, упоминавшимся в разд. 1.36, которые зависят не от самих величин p , V и T , а от их производных.

¹⁾ При простом адиабатическом расширении идеальный газ охлаждается, так как он совершает работу (см. разд. 2.6).

3.5. Соотношение между C_V и C_p

Теплоемкость при постоянном давлении C_p отличается от теплоемкости при постоянном объеме C_V на величину работы, которую необходимо совершить, чтобы изменить объем системы. Эта работа состоит из двух составляющих. Одна из них представляет собой работу против внешнего давления, а другая связана с преодолением сил межмолекулярных взаимодействий в веществе. В случае идеального газа вторая составляющая отсутствует. Теперь необходимо вывести общее соотношение между двумя теплоемкостями и показать, что при отсутствии межмолекулярных сил оно сводится к соотношению для идеального газа.

Вначале рассмотрим расчет для идеального газа. В этом случае можно использовать уравнение (3.11), чтобы выразить обе теплоемкости через производные при постоянном давлении:

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p. \quad (3.20)$$

Далее используем соотношение

$$H = U + pV = U + nRT$$

и в результате получаем

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + nR - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = nR.$$

Таким образом, проведен формальный вывод уравнения (2.31).

В обосновании 3.3 показано, что общее соотношение между двумя видами теплоемкостей для любого чистого вещества имеет вид

$$C_p - C_V = \frac{\alpha^2 TV}{\kappa_T}. \quad (3.21)$$

Это термодинамическое соотношение применимо для любого вещества (т. е. оно носит «общий характер»). Если подставить в него $\alpha = 1/T$ и $\kappa_T = 1/p$, то оно преобразуется в уравнение (2.31) для идеального газа.

Обоснование 3.3.

При решении той или иной проблемы термодинамики полезно обратиться к основам. В отношении рассматриваемой проблемы мы делаем это дважды: используя сначала определения величин C_p и C_V и затем соотношение $H = U + pV$:

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial(pV)}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V.$$

Разность первого и третьего слагаемых в правой части формулы уже рассчитывалась, и уравнение (3.9) позволяет записать ее как $\alpha \pi_T V$. Множитель αV дает изменение объема при повышении температуры, а при умножении этой величины на $\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ получается изменение внутренней энергии. Оставшееся второе слагаемое упрощается, если учесть, что при постоянном p

$$\left(\frac{\partial(pV)}{\partial T} \right)_p = p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \alpha pV.$$

Средняя часть последнего выражения представляет собой работу против внешнего давления: $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ определяет изменение объема при изменении температуры, а умножение на p дает работу.

Учет обеих составляющих приводит к формуле

$$C_p - C_V = \alpha(p + \pi_T)V.$$

Как только что отмечалось, величина αpV является работой против внешнего давления, а $\alpha \pi_T V$ — работой по преодолению межмолекулярных сил в системе.

Теперь можно пойти дальше, используя результат, который будет получен в обосновании 5.1:

$$\pi_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p.$$

Подстановка этого выражения в предыдущее уравнение дает

$$C_p - C_V = \alpha T V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V.$$

Тот же самый коэффициент, который получен здесь, встречался и в обосновании 3.1, где было показано, что он равен α/κ_T . Следовательно, из последнего выражения получается уравнение (3.21).

Так как коэффициенты термического расширения α жидкостей и твердых тел малы, из уравнения (3.21) должно было бы следовать, что для них $C_p \approx C_V$. Но это не всегда так, потому что сжимаемость κ_T также может быть малой и величина α^2/κ_T в результате может быть большой. Это означает, что хотя работа против сил внешнего давления может быть малой, работа по преодолению межмолекулярных сил при расширении твердого тела может быть большой. В качестве примера для воды при 25°C из уравнения (3.21) получаем $C_{p,m} = 75.3 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, в то время как $C_{V,m} = 74.8 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. В некоторых случаях различие между двумя теплоемкостями достигает 30%.

Перечень основных понятий

- функция пути — величина, которая зависит от пути перехода между двумя состояниями

Функции состояния и полные дифференциалы

3.1 Функции состояния и функции пути

3.2 Полные и неполные дифференциалы

- полный дифференциал — бесконечно малая величина, результат интегрирования которой не зависит от пути перехода между начальным и конечным состояниями
- неполный дифференциал — бесконечно малая величина, результат интегрирования которой зависит от путей перехода между начальным и конечным состояниями

Соотношения между термодинамическими функциями

3.3 Изменения внутренней энергии

- изменение внутренней энергии замкнутой системы в общем виде $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$
- внутреннее давление $\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$
- внутренняя энергия и изотермическое расширение идеального газа $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$
- опыт Джоуля, экспериментальное доказательство неизменности температуры при свободном расширении газа в вакуум
- коэффициент расширения $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$
- зависимость внутренней энергии от температуры при постоянном давлении, $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \alpha \pi_T V + C_V$

3.4 Зависимость энтальпии от температуры

- изотермическая сжимаемость $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$
- коэффициент Джоуля—Томсона $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$
- изоэнтальпийный процесс — процесс при постоянной энтальпии
- эффект Джоуля—Томсона — охлаждение газа при адиабатическом расширении
- изотермический коэффициент Джоуля—Томсона $\mu_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -C_p \mu$
- температура инверсии — температура, при которой изменяется знак коэффициента Джоуля—Томсона

3.5 Соотношение между C_V и C_p

- соотношение между C_p и C_V : в общем случае $C_p - C_V = \alpha^2 TV / \kappa_T$

Дополнительная литература

Статьи общего характера

- R. A. Alberty, Legendre transforms in chemical thermodynamics. *Chem. Rev.* **94**, 1457 (1994).
- E. W. Anacker, S. E. Anacker, and W. J. Swartz, Some comments on partial derivatives in thermodynamics. *J. Chem. Educ.* **64**, 674 (1987).
- S. M. Blinder, Mathematical methods in elementary thermodynamics. *J. Chem. Educ.* **43**, 85 (1966).
- G. A. Estèvez, K. Yang, and B. B. Dasgupta, Thermodynamic partial derivatives and experimentally measurable quantities. *J. Chem. Educ.* **66**, 890 (1989).

J. Wisniak, The Joule—Thomson coefficient for pure gases and their mixtures. *Chem. Educ.* 4, 51 (1999).

Учебники и справочные издания

J. B. Barrante, *Applied mathematics for physical chemistry*. Prentice Hall, Upper Saddle River (1998).

I. M. Klotz and R. M. Rosenberg, *Chemical thermodynamics: basic theory and methods*. Wiley-Interscience, New York (2000).

M. L. McGlashan, *Chemical thermodynamics*. Academic Press, London (1979).

R. G. Mortimer, *Mathematics for physical chemistry*. Academic Press, San Diego (1999).

E. Steiner, *The chemistry maths book*. Oxford University Press (1996).

Упражнения

Вопросы

- 3.1а Объясните значение физических величин, являющихся функциями состояния.
 3.1б Составьте перечень как можно большего числа функций состояния.
 3.2а Объясните, почему внутреннее давление идеального газа равно нулю.
 3.2б Предположите, как должна изменяться внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса при изменении объема, если температура остается постоянной.
 3.3а Объясните содержание опыта Джоуля. Что должен был бы наблюдать Джоуль при использовании более чувствительной аппаратуры?
 3.3б Объясните причину возникновения и смысл эффекта Джоуля—Томсона.

Задачи

Если не оговорено иное, считайте, что все газы являются идеальными и все данные относятся к 298.15 К.

- 3.4а Покажите, что следующие функции имеют полные дифференциалы: (а) $x^2y + 3y^2$, (б) $x \cos xy$.
 3.4б Покажите, что следующие функции имеют полные дифференциалы: (а) x^3y^2 , (б) $t(t + e^s) + s$.
 3.5а Для функции $z = ax^2y^3$ найдите dz .
 3.5б Для функции $z = x/(1 + y)^2$ найдите dz .
 3.6а (а) Найдите полный дифференциал функции $z = x^2 + 2y^2 - 2xy + 2x - 4y - 8$.
 (б) Покажите, что для этой функции $\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}$.
 3.6б (а) Найдите полный дифференциал функции $z = x^3 - 2xy^2 + 15$. (б) Покажите, что для этой функции $\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}$.
 3.7а Для функции $z = xy - y + \ln x + 2$ найдите dz и покажите, что дифференциал является полным.
 3.7б Для функции $z = x^2y + xy^2$ найдите dz и покажите, что дифференциал является полным.

- 3.8а** Выразите $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T$ в виде второй производной U и найдите ее связь с $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$.
С помощью полученного выражения покажите, что для идеального газа $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0$.
- 3.8б** Выразите $\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T$ в виде второй производной H и найдите ее связь с $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$.
С помощью полученного выражения покажите, что для идеального газа $\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = 0$.
- 3.9а** Прямым дифференцированием уравнения $H = U + pV$ получите соотношение между $\left(\frac{\partial H}{\partial U}\right)_p$ и $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p$.
- 3.9б** Докажите, что $\left(\frac{\partial H}{\partial U}\right)_p = 1 + p\left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_p$, выразив $\left(\frac{\partial H}{\partial U}\right)_p$ в виде отношения двух производных по объему и используя затем определение энтальпии.
- 3.10а** Напишите выражение для dV , учитывая, что V является функцией p и T . Выведите выражение для $d \ln V$, содержащее коэффициент расширения и изотермическую сжимаемость.
- 3.10б** Напишите выражение для dp , учитывая, что p является функцией V и T . Выведите выражение для $d \ln p$, содержащее коэффициент расширения и изотермическую сжимаемость.
- 3.11а** Внутренняя энергия одноатомного идеального газа относительно ее значения при $T = 0$ равна $\frac{3}{2}nRT$. Рассчитайте $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ и $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T$.
- 3.11б** Внутренняя энергия одноатомного идеального газа относительно ее значения при $T = 0$ равна $\frac{3}{2}nRT$. Рассчитайте $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ и $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T$.
- 3.12а** Коэффициент термического расширения α определяется уравнением (3.9), а изотермическая сжимаемость κ_T — уравнением (3.15). Покажите, что $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\kappa_T}$, используя выражение для полного дифференциала dV как функции T и p .
- 3.12б** Найдите α и κ_T для идеального газа.
- 3.13а** При адиабатическом расширении некоторого фреона в холодильнике давление изменяется от 32 до 1.00 атм, а температура при этом понижается от исходного значения 0°C на 22 К. Рассчитайте коэффициент Джоуля—Томсона μ при 0°C , полагая, что он не изменяется в этом температурном интервале.
- 3.13б** При адиабатическом расширении пара давление изменяется от 22 до 1 атм, а температура при этом понижается от исходного значения 5°C на 10 К. Рассчитайте коэффициент Джоуля—Томсона μ при 5°C , полагая, что он не изменяется в этом температурном интервале.
- 3.14а** Для газа, подчиняющегося закону Ван-дер-Ваальса, $\pi_T = a/V_m^2$. Рассчитайте величину ΔU_m для процесса изотермического обратимого расширения газообразного азота при 298 К, в ходе которого объем изменяется от исходного значения 1.00 л до конечного значения 24.8 л. Каковы величины q и w в этом процессе?
- 3.14б** Для газа, подчиняющегося закону Ван-дер-Ваальса, $\pi_T = a/V_m^2$. Рассчитайте величину ΔU_m для процесса изотермического обратимого расширения аргона при 298 К, в ходе которого объем изменяется от исходного значения 1.00 л до конечного значения 22.1 л. Каковы величины q и w в этом процессе?

- 3.15а** Объем некоторой жидкости изменяется с температурой в соответствии с уравнением

$$V = V' \{0.75 + 3.9 \times 10^{-4}(T/K) + 1.48 \times 10^{-6}(T/K)^2\},$$

где V' — ее объем при 300 К. Рассчитайте коэффициент расширения α для температуры 320 К.

- 3.15б** Объем некоторой жидкости изменяется с температурой в соответствии с уравнением

$$V = V' \{0.77 + 3.7 \times 10^{-4}(T/K) + 1.52 \times 10^{-6}(T/K)^2\},$$

где V' — ее объем при 298 К. Рассчитайте коэффициент расширения α для температуры 310 К.

- 3.16а** Изотермическая сжимаемость меди при 293 К равна $7.35 \times 10^{-7} \text{ атм}^{-1}$. Рассчитайте давление, которое необходимо приложить, чтобы увеличить плотность образца на 0.08%.

- 3.16б** Изотермическая сжимаемость свинца при 293 К равна $2.21 \times 10^{-6} \text{ атм}^{-1}$. Рассчитайте давление, которое необходимо приложить, чтобы увеличить плотность образца на 0.08%.

- 3.17а** Дано, что для азота $\mu = 0.25 \text{ К} \cdot \text{атм}^{-1}$. Рассчитайте для него значение изотермического коэффициента Джоуля—Томсона. Рассчитайте энергию, которую необходимо сообщить газу в форме теплоты для поддержания постоянной температуры в изотермическом опыте Джоуля—Томсона, в ходе которого при прохождении 15.0 моль N_2 через инжектор давление падает на 75 атм.

- 3.17б** Дано, что для диоксида углерода $\mu = 1.11 \text{ К} \cdot \text{атм}^{-1}$. Рассчитайте для него значение изотермического коэффициента Джоуля—Томсона. Рассчитайте энергию, которую необходимо сообщить газу в форме теплоты для поддержания постоянной температуры в изотермическом опыте Джоуля—Томсона, в ходе которого при прохождении 12.0 моль CO_2 через инжектор давление падает на 55 атм.

- 3.18а** Чтобы построить холодильник определенного типа, необходимо знать снижение температуры при адиабатическом расширении газа, используемого в качестве хладагента. Для одного из фреонов $\mu = 1.2 \text{ К} \cdot \text{атм}^{-1}$. Какая разница давлений необходима для понижения температуры на 5.0 К?

- 3.18б** Для другого фреона (см. предыдущую задачу) $\mu = 13.3 \text{ мК} \cdot \text{кПа}^{-1}$. Какая разница давлений необходима для понижения температуры на 4.5 К?

Задания¹⁾

Если не оговорено иное, считайте все газы идеальными. Термохимические данные (кроме отдельно указанных случаев) относятся к температуре 298.15 К.

Расчетные задачи

- 3.1** Изотермическая сжимаемость свинца равна $2.21 \times 10^{-6} \text{ атм}^{-1}$. Выразите это значение в Pa^{-1} . Куб из свинца с размером стороны 10 см при 25°C был помещен в киль подводной исследовательской телевизионной камеры, и ее конструкторам необходимо было знать нагрузку на оснастку. Рассчитайте изменение объема куба на глубине 1.000 км (температурными эффектами можно пренебречь). Примите, что средняя плотность морской воды равна $1.03 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

¹⁾ Задания, отмеченные символом †, представлены Ч. Трэппом и К. Гюнта.

Задано, что коэффициент расширения свинца равен $8.61 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ и температура в месте работы камеры равна -5°C . Рассчитайте объем куба, учитывая и температуру.

- 3.2** Рассчитайте изменение (а) мольной внутренней энергии и (б) мольной энтальпии воды при повышении температуры на 10 К. Объясните разницу между этими величинами.
- 3.3** Теплоемкость газа при постоянном объеме может быть определена из измерений снижения температуры при адиабатическом и обратимом его расширении. Если также измеряется снижение давления, то с его помощью можно найти значение γ (отношение теплоемкостей C_p/C_V), а потом, используя обе найденные величины, получить значение теплоемкости при постоянном давлении. Газообразный фторуглерод обратимо и адиабатически расширяется до удвоенного объема; в результате температура снизилась от исходного значения 298.15 К до 248.44 К, а давление — от 1522.2 до 613.85 мм рт. ст. Оцените C_p .
- 3.4** 1.00 моль газа, подчиняющегося уравнению состояния Ван-дер-Ваальса, сжимается от 20.0 до 10.0 л при 300 К. В этом процессе над газом совершается работа 20.2 кДж. Дано, что $\mu = [(2a/RT) - b]/C_{p,m}$, где $C_{p,m} = 38.4 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, $a = 3.60 \text{ л}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-2}$ и $b = 0.44 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитайте ΔH для этого процесса.
- 3.5** Рассчитайте значение γ (отношение теплоемкостей) для ксенона при 100°C и 1.00 атм в предположении, что он подчиняется уравнению состояния Ван-дер-Ваальса.
- 3.6†** Цилиндрический сосуд с фиксированным полным объемом разделен на три секции S_1 , S_2 и S_3 . Секции S_1 и S_2 разделены адиабатическим поршнем, а секции S_2 и S_3 — диатермическим (проводящим тепло). Поршни могут передвигаться вдоль стенок цилиндра без трения. Каждая секция цилиндра содержит 1.00 моль идеального двухатомного газа. Исходное давление газа во всех трех секциях равно 1.00 бар, а температура составляет 298 К. Газ в секции S_1 медленно нагревается, пока температура в секции S_3 не достигнет значения 348 К. Найдите конечную температуру, давление и объем, а также изменение внутренней энергии в каждой секции. Определите полную энергию, сообщенную газу в секции S_1 .
- 3.7†** Решите задачу 3.6 для случая, когда оба поршня являются (а) адиабатическими и (б) диатермическими.
- 3.8†** Проводится процесс Джоуля—Томсона расширения газа, подчиняющегося уравнению состояния $p(V - nb) = nRT$. Будет ли температура повышаться, снижаться или оставаться неизменной?

Теоретические задачи

- 3.9** Установите, является ли соотношение $dz = xy dx + xy dy$ полным дифференциалом или нет. Используйте интегрирование по замкнутому контуру, образованному линиями $y = x$ и $y = x^2$ между точками (0,0) и (1,1).
- 3.10** Установите, является ли соотношение

$$dq = \frac{RT}{p} dp - R dT$$

полным дифференциалом. Потом установите, является ли произведение dq и $\frac{1}{T}$ полным дифференциалом. Прокомментируйте значимость результата.

- 3.11 Найдите полный дифференциал функции $w = xy + yz + xz$. Покажите, что dw является полным дифференциалом, проинтегрировав эту величину между точками $(0,0,0)$ и $(1,1,1)$ по траекториям (1) $z = y = x$ и (2) $z = y = x^2$.
- 3.12 Выведите соотношение

$$C_V = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_U$$

из выражения для полного дифференциала $U(T, V)$.

- 3.13 Исходя из выражения для полного дифференциала $H(T, p)$, выразите $\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T$ через C_p и коэффициент Джоуля—Томсона μ .
- 3.14 Исходя из выражения

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

и используя подходящие соотношения между частными производными, покажите, что

$$C_p - C_V = T \frac{(\partial V / \partial T)_p^2}{(\partial V / \partial p)_T}$$

Найдите $C_p - C_V$ для идеального газа.

- 3.15 Из анализа опыта Джоуля по свободному расширению газа продемонстрируйте возможность расчета изменения внутренней энергии идеального газа в любом процессе, если известны только C_V и ΔT .
- 3.16 Путем рассмотрения подходящего цикла, включающего идеальный газ, установите, что dq не является полным дифференциалом и, следовательно, q не является функцией состояния.
- 3.17 Покажите, что для газа Ван-дер-Ваальса $\mu C_{p,m} \approx \frac{2a}{RT} - b$, используя соотношение $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{a}{V_m^2}$, определение μ и соотношения между частными производными. (Подсказка. Используйте приближение $pV_m \approx RT$, когда это возможно.)
- 3.18 Для газа Ван-дер-Ваальса получите выражение полного дифференциала dp по dT и dV . Найдите также $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$. Покажите, что dp является полным дифференциалом, интегрируя от точки (T_1, V_1) до точки (T_2, V_2) вдоль двух различных траекторий, а именно (1) $(T_1, V_1) \rightarrow (T_2, V_1) \rightarrow (T_2, V_2)$ и (2) $(T_1, V_1) \rightarrow (T_1, V_2) \rightarrow (T_2, V_2)$.
- 3.19 Предположите, что азот описывается уравнением состояния Ван-дер-Ваальса со значениями параметров $a = 1.352 \text{ л}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-2}$ и $b = 0.0387 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитайте для него величину ΔH_m при понижении давления от 500 атм до 1.00 атм при 300 К. Для газа Ван-дер-Ваальса $\mu = \{(2a/RT) - b\}/C_{p,m}$. Примите, что $C_{p,m} = \frac{7}{2}R$.
- 3.20 Давление заданного количества газа Ван-дер-Ваальса зависит от T и V . Найдите выражение для dp через dT и dV .
- 3.21 Преобразуйте уравнение состояния Ван-дер-Ваальса так, чтобы получилась зависимость T от p и V (при постоянном n). Рассчитайте $\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V$ и докажите, что $(\partial T / \partial p)_V = 1 / (\partial p / \partial T)_V$. Далее докажите цепное соотношение Эйлера.

- 3.22** Рассчитайте изотермическую сжимаемость и коэффициент расширения газа Ван-дер-Ваальса. Используя цепное соотношение Эйлера, покажите, что $\kappa_T R = \alpha(V_m - b)$.
- 3.23** Используя соотношение

$$\mu C_p = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V,$$

выведите выражение для μ как функции параметров уравнения Ван-дер-Ваальса a и b и преобразуйте его к зависимости от приведенных переменных. Оцените μ для 25°C и 1.0 атм, если мольный объем газа равен $24.6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$. Используйте полученное выражение для вывода соотношения, определяющего температуру инверсии газа Ван-дер-Ваальса как функции приведенных переменных, и оцените температуру инверсии ксенона.

- 3.24** В данной главе приводилось термодинамическое уравнение состояния

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p.$$

Выведите из него соотношение

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V,$$

а также общие соотношения между частными производными.

- 3.25** Покажите, что для газа Ван-дер-Ваальса

$$C_{p,m} - C_{v,m} = \lambda R, \quad \frac{1}{\lambda} = 1 - \frac{(3V_r - 1)^2}{4V_r^3 T_r}$$

и оцените разность теплоемкостей для ксенона при 25°C и 10.0 атм.

- 3.26** Скорость звука c_s в газе с молярной массой M связана с отношением его теплоемкостей γ формулой $c_s = (\gamma RT/M)^{1/2}$. Покажите, что $c_s = (\gamma p/\rho)^{1/2}$, где ρ — плотность газа. Рассчитайте скорость звука в аргоне при 25°C .
- 3.27†** Некоторый газ подчиняется уравнению состояния $V_m = \frac{RT}{p} + aT^2$; его теплоемкость при постоянном давлении описывается уравнением $C_{p,m} = A + BT + Cp$, где a , A , B и C — постоянные, не зависящие от T и p . Выведите выражение для (а) коэффициента Джоуля—Томсона и (б) теплоемкости при постоянном объеме.

Применение в экологии

- 3.28†** В 1995 г. Межправительственная комиссия по изменению климата пришла к заключению о вероятном глобальном повышении температуры на $1.0 \div 3.5^\circ\text{C}$ к 2010 г. с наиболее вероятным значением 2.0°C (IPCC Second Assessment Synthesis of Scientific-Technical Information Relevant to Interpreting Article 2 of the UN Framework Convention on Climate Change (1995)). Оцените среднее значение повышения уровня моря, вызванное термическим расширением морской воды при повышении ее температуры на 1.0°C , 2.0°C и 3.5°C с учетом того, что объем мирового океана составляет $1.37 \times 10^9 \text{ км}^3$ и его площадь равна $361 \times 10^6 \text{ км}^2$, и укажите используемые приближения.

- 3.29†** Озабоченность вредным воздействием хлорфторуглеродов на стратосферный озон стимулировала исследования с целью поиска новых охлаждающих веществ. Одной из альтернатив является 2,2-дихлор-1,1,1-трифторэтан (охлаждающее вещество 123). Янглов и Маклинден опубликовали сводку его термодинамических свойств (B. A. Younglove and M. MacLinden, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **23**, 7 (1994)), по которым можно рассчитать некоторые термодинамические параметры, в частности, коэффициент Джоуля—Томсона μ . (а) Найдите значение μ при давлении 1.00 бар и температуре 50 °С, если дано, что $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -3.29 \times 10^3 \text{ Дж} \cdot \text{МПа}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $C_{p,m} = 110.0 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. (б) Рассчитайте изменение температуры, которое будет происходить при адиабатическом расширении 2 моль этого вещества при условии снижения давления от 1.5 до 0.5 бар при температуре 50 °С.

- 3.30†** Другим альтернативным охлаждающим веществом (см. предыдущую задачу) является 1,1,1,2-тетрафторэтан (охлаждающее вещество HFC-134a). Тиллнер-Рот и Баер опубликовали сводку термодинамических свойств этого вещества (R. Tillner-Roth and H.D. Baehr, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **23**, 657 (1994)), по которым можно рассчитать некоторые термодинамические параметры, в частности коэффициент Джоуля—Томсона μ . (а) Рассчитайте значение μ при 0.100 МПа и 300 К, используя следующие данные (относящиеся к 300 К):

$p/\text{МПа}$	0.080	0.100	0.12
Удельная энтальпия/(кДж · кг ⁻¹)	426.48	426.12	425.76

(Теплоемкость при постоянном давлении равна 0.7649 кДж · К⁻¹ · кг⁻¹.)

- (б) Найдите значение μ при 1.00 МПа и 350 К, используя следующие данные (относящиеся к 350 К):

$p/\text{МПа}$	0.80	1.00	1.2
Удельная энтальпия/(кДж · кг ⁻¹)	461.93	459.12	456.15

(Удельная теплоемкость при постоянном давлении равна 1.0392 кДж · К⁻¹ · кг⁻¹.)

ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ: ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Цель этой главы — объяснить происхождение самопроизвольных (спонтанных) физических и химических превращений. На примере двух простых процессов будет показано, как можно определить, измерить и использовать для количественной характеристики самопроизвольных процессов новое свойство, называемое энтропией. В этой главе также вводится понятие основной термодинамической функции — энергии Гиббса. С ее помощью можно характеризовать спонтанные превращения исключительно через свойства системы (вместо того, чтобы рассматривать изменения энтропии в системе и в ее окружении). Энергия Гиббса также дает возможность оценить максимальную полезную работу, которая может быть совершена в ходе процесса.

Некоторые явления происходят самопроизвольно, для осуществления других требуются определенные усилия. Газ расширяется и заполняет предоставленный ему объем, горячее тело охлаждается до температуры окружающей среды, химическая реакция в одном направлении идет быстрее, чем в другом. В мире есть нечто, определяющее направление **самопроизвольных** процессов — изменений, для которых не требуется совершение работы. Можно сжать газ до меньшего объема, можно охладить объект в холодильнике, можно заставить реакцию идти в обратном направлении (электролиз воды). Однако ни один из этих процессов не происходит самопроизвольно, для осуществления любого из них необходимо произвести работу.

Существование двух типов процессов — самопроизвольных и вынужденных — обобщается **вторым законом термодинамики**. Существует несколько эквивалентных формулировок этого закона. Одна из них принадлежит Кельвину:

Не существует циклического процесса, единственным результатом которого было бы поглощение системой теплоты из окружающей среды и совершение эквивалентной этой теплоте работы.

Например, доказано, что невозможно создать двигатель, работающий по приведенной на рис. 4.1 схеме, в котором тепло от горячего резервуара полностью превращалось бы в работу. Все существующие тепловые машины

Рис. 4.1. Формулировка второго закона термодинамики, данная Кельвином, отрицает возможность осуществления изображенного здесь процесса, в котором теплота полностью превращается в работу без каких-либо других изменений. Однако этот процесс не противоречит первому закону, так как в ходе его энергия системы не изменяется.



обязательно имеют источник тепла (нагреватель) и приемник тепла (холодильник), причем часть теплоты всегда передается холодильнику и не может быть превращена в работу. Формулировка второго закона термодинамики, данная Кельвином, является обобщением и другого каждодневного наблюдения: шар, находящийся в состоянии покоя на поверхности, не может самопроизвольно подпрыгнуть. Такой прыжок был бы эквивалентен преобразованию энергии теплового движения атомов поверхности в работу.

Направление самопроизвольных процессов

Что определяет направление самопроизвольных процессов? Очевидно, это не полная энергия изолированной системы. Согласно первому закону термодинамики, в любом процессе энергия такой системы остается неизменной, и мы не можем его не учитывать, утверждая, что самопроизвольные процессы должны приводить к состоянию с наименьшей полной энергией: полная энергия изолированной системы остается постоянной.

Но, может быть, энергия интересующего нас объекта (подсистемы) стремится к минимуму? Можно привести два аргумента, опровергающих такое предположение. Во-первых, идеальный газ спонтанно расширяется в вакуум, при этом его внутренняя энергия в ходе изотермического процесса не изменяется. Во-вторых, даже если бы энергия рассматриваемой системы при самопроизвольном превращении и уменьшалась, энергия окружения, согласно первому закону, должна была бы возрасти на ту же самую величину.

Итак, когда происходят какие-либо изменения, полная энергия изолированной системы остается постоянной, но распределяется по-разному. Поэтому логично предположить, что направление процесса связано с *перераспределением* энергии. В дальнейшем будет показано, что эта идея — ключ к пониманию причин протекания самопроизвольных процессов, которые всегда сопровождаются рассеянием энергии и переходом системы в менее упорядоченные формы.

4.1. Рассеяние энергии

Роль рассеяния (диссипации) энергии можно проиллюстрировать, мысленно представив себе мяч (изучаемая система), скачущий по полу (окружение). После каждого последующего отскока мяч не может подняться на прежнюю высоту, так как существуют неупругие потери в материалах мяча и пола, когда часть кинетической энергии движущегося мяча превращается в энергию теплового движения молекул мяча и пола. Направление самопроизвольного изменения состояния системы соответствует состоянию покоящегося мяча, когда вся его кинетическая энергия превращается в энергию теплового движения атомов практически бесконечного пола (рис. 4.2).

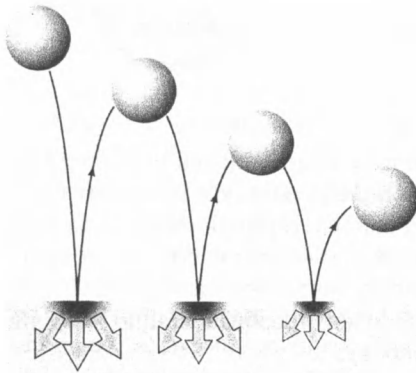


Рис. 4.2. Направление спонтанного изменения, происходящего со скачущим по полу мячом. При каждом отскоке часть энергии мяча превращается в энергию теплового движения атомов поверхности, т. е. рассеивается. Обратный процесс на макроуровне никогда не наблюдался.

Никто и никогда не видел, чтобы покоящийся мяч спонтанно начал отскакивать от нагретого пола. Чтобы это произошло, должно случиться нечто невероятное. Во-первых, часть энергии теплового движения атомов пола должна сконцентрироваться на одном небольшом объекте — мяче. Для этого требуется передача колебательной энергии несметного числа атомов пола гораздо меньшему количеству атомов, составляющих мяч (рис. 4.3). Более того, следует помнить, что тепловое движение неупорядоченно, в то время как в момент отрыва мяча от пола все составляющие его частицы должны двигаться в одном направлении. Самопроизвольное превращение хаотического движения в упорядоченное настолько маловероятно, что его можно рассматривать как практически нереализуемое¹⁾.

По-видимому, найден критерий, с помощью которого можно определить направление самопроизвольного процесса: *надо найти такое направление, в ходе которого будет происходить максимальное рассеяние общей энергии изолированной системы.* В соответствии с этим критерием можно объяснить изменения, происходящие со скачущим мячом; при каждом соударении мяча и пола часть энергии мяча рассеивается, переходя в энергию теплового движения атомов пола. Обратный процесс нереализуем, так как без затрат энергии невозможно превратить хаотическое движение в упорядоченное. Газ не может

¹⁾ Подобное явление происходит на микроуровне в виде флуктуаций плотности, возникающих в результате броуновского движения.

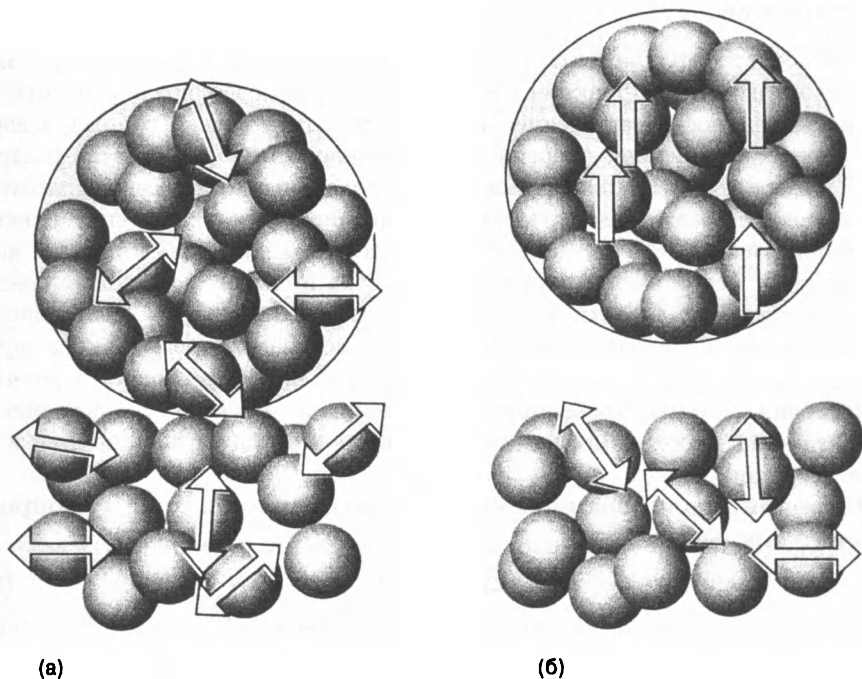


Рис. 4.3. Молекулярная интерпретация необратимости, выражаемой вторым законом термодинамики. а — Мяч, покоящийся на нагретой поверхности; его атомы совершают тепловое движение (в данном случае хаотические колебания, указанные стрелками). б — Для того чтобы мяч полетел вверх, некоторые хаотические колебания должны были бы превратиться в координированное, направленное движение. Подобное превращение практически невозможно.

самопроизвольно сжаться, так как для этого необходимо, чтобы все его молекулы собрались в одной части сосуда; обратный процесс — спонтанное расширение — происходит вследствие естественного стремления к увеличению беспорядка. Температура тела не может самопроизвольно возрасти по сравнению с температурой окружающей среды, так как крайне маловероятно, чтобы столкновения с беспорядочно движущимися атомами окружения привели к приобретению телом дополнительной энергии теплового движения составляющих его частиц. Обратный процесс — передача нагретым телом энергии в форме теплового движения окружению — вполне естественный, самопроизвольно протекающий процесс.

Это кажется удивительным, но стремлением к беспорядку можно объяснить образование таких упорядоченных структур, как кристаллы или белки. При изучении настоящего курса будет показано, что организованные структуры действительно могут появляться при диссипации энергии и вещества, а стремлением к беспорядку можно объяснить любые изменения во всех возможных формах.

4.2. Энтропия

Первый закон термодинамики приводит к понятию внутренней энергии U . Внутренняя энергия — это функция состояния, которая позволяет определить, допустимо ли данное превращение: могут происходить только те превращения, при которых внутренняя энергия изолированной системы остается постоянной. Для определения направления самопроизвольных процессов используется второй закон термодинамики, который приводит к понятию другой функции состояния — энтропии S . В дальнейшем будет показано, что энтропия, которая является мерой молекулярного беспорядка в системе, дает возможность оценить, можно ли перейти из некоторого состояния в другое состояние путем самопроизвольного превращения. Итак, с помощью первого закона термодинамики и понятия внутренней энергии можно определить все *допустимые* превращения системы. Чтобы определить, какие из них будут происходить *самопроизвольно*, необходимо использовать второй закон термодинамики и понятие энтропии.

Энтропия изолированной системы возрастает в ходе самопроизвольного процесса:

$$\Delta S_{\text{сум}} > 0. \quad (4.1)$$

Здесь $S_{\text{сум}}$ полная энтропия системы и ее окружения. Необратимые процессы (например, охлаждение тела до температуры окружающей среды или свободное расширение газа) — самопроизвольные процессы, следовательно, они должны сопровождаться увеличением полной энтропии.

а) Термодинамическое определение энтропии

При термодинамическом определении энтропии рассматривают ее изменение dS в результате физического или химического превращения. Такое определение основано на том представлении, что глубина протекания процесса зависит от количества энергии, переданной в форме теплоты. Как уже отмечалось, теплота связана с хаотическим движением частиц окружения, а работа — с упорядоченным. Поэтому работа не изменяет степень беспорядка и, следовательно, не влияет на энтропию.

Термодинамическое определение энтропии выражается соотношением

$$dS = \frac{dq_{\text{обп}}}{T}. \quad (4.2)$$

Чтобы рассчитать изменение энтропии при переходе из состояния i в состояние f , надо проинтегрировать это выражение:

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dq_{\text{обп}}}{T}. \quad (4.3)$$

Таким образом, чтобы вычислить разность энтропий двух состояний системы, надо выбрать *обратимый* путь перехода между состояниями и проинтегрировать по нему отношение теплоты, получаемой системой на каждом этапе, к температуре, при которой эта теплота была получена.

Молекулярная интерпретация 4.1.

При высоких температурах молекулы находятся в состоянии большего беспорядка с точки зрения как расположения их в пространстве, так и распределения их по поступательным, вращательным и колебательным уровням энергии. Поступление в систему небольшого количества дополнительной энергии приведет к незначительному увеличению беспорядка, подобно тому, как на забитой транспортом улице будет едва различим кашель человека. Иная ситуация — низкие температуры; при них доступны только несколько энергетических уровней (при $T = 0$ все молекулы находятся в основном энергетическом состоянии) и то же самое количество теплоты увеличит беспорядок в системе в гораздо большей степени. Так, кашель в тиши библиотеки подобен раскатам грома. Следовательно, при передаче эквивалентного количества теплоты горячему и холодному телам, изменение энтропии в первом случае будет меньше, чем во втором. Таким образом, изменение энтропии должно быть обратно пропорционально температуре, при которой происходит передача тепла, что и отражает соотношение (4.2).

В соответствии с формулой (4.2), теплота выражается в джоулях (Дж), а температура в кельвинах (К), поэтому единица измерения энтропии $\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1}$. Мольная энтропия — энтропия, деленная на количество вещества в молях, выражается в единицах $\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, т. е. в тех же единицах, что и универсальная газовая постоянная R и мольная теплоемкость.

Пример 4.1. Расчет изменения энтропии при изотермическом расширении идеального газа.

Рассчитайте изменение энтропии при изотермическом расширении идеального газа от объема V_i до V_f .

Методика решения. Согласно термодинамическому определению энтропии, для ее расчета нужно найти теплоту, поглощенную при обратимом переходе между начальным и конечным состояниями системы независимо от того, как реально протекал процесс. По условию задачи, газ расширяется изотермически, т. е. температура остается постоянной, и ее можно вынести за знак интеграла в формуле (4.3). Количество теплоты, поглощаемой при обратимом изотермическом расширении идеального газа, можно рассчитать по формуле $\Delta U = q + w$. С учетом того, что $\Delta U = 0$, в общем случае $q = -w$ и для обратимого процесса $q_{обр} = -w_{обр}$. Расчет работы обратимого изотермического расширения приведен в разд. 2.3 (формула (2.13)).

Ответ. Так как температура постоянна, выражение (4.3) принимает вид

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int_i^f dq_{обр} = \frac{q_{обр}}{T}.$$

Согласно формуле (2.13),

$$q_{обр} = -w_{обр} = nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right).$$

Следовательно,

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right).$$

Примечание. Чтобы представить себе порядок получаемых величин, рассчитаем изменение энтропии при удвоении объема 1 моля идеального газа при любой постоянной температуре:

$$\Delta S = (1.00 \text{ моль}) \times (8.3145 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}) \times \ln 2 = +5.76 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Упражнение 4.1. Рассчитайте изменение энтропии при изотермическом расширении идеального газа от давления p_i до p_f .

$$[\Delta S = nR \ln (p_i/p_f)]$$

Определение энтропии по формуле (4.2) можно использовать при выводе формулы для расчета изменения энтропии не только системы, но и окружения $\Delta S_{\text{окр}}$. Допустим, что система отдала окружению бесконечно малое количество теплоты $dq_{\text{окр}}$. Если рассматривать окружение как резервуар постоянного объема,¹⁾ то переданная ему теплота может быть отождествлена с изменением его внутренней энергии $dU_{\text{окр}}$. Внутренняя энергия — функция состояния; следовательно, $dU_{\text{окр}}$ является полным дифференциалом. Согласно определению функции состояния, $dU_{\text{окр}}$ не зависит от пути процесса, а также от того, осуществлялся ли он обратимо или необратимо. Так как в данном случае $dq_{\text{окр}}$ и $dU_{\text{окр}}$ равны, все сказанное выше о $dU_{\text{окр}}$ относится и к $dq_{\text{окр}}$. Следовательно, по аналогии с формулой (4.2) можно написать

$$S_{\text{окр}} = \frac{dq_{\text{окр,обр}}}{T_{\text{окр}}} = \frac{dU_{\text{окр}}}{T_{\text{окр}}}. \quad (4.4)$$

Учитывая, что температура окружения не зависит от происходящего в системе процесса, при интегрировании последнего выражения получается равенство

$$\Delta S_{\text{окр}} = \frac{q_{\text{окр}}}{T_{\text{окр}}}. \quad (4.5)$$

Таким образом, независимо от характера превращений, происходящих в системе, изменение энтропии окружения можно рассчитать, разделив количество переданной ему теплоты на температуру, при которой происходит процесс теплопередачи.

По формуле (4.5) рассчитывается изменение энтропии окружения при любом превращении. Например, для адиабатического процесса $q_{\text{окр}} = 0$ и поэтому

$$\Delta S_{\text{окр}} = 0. \quad (4.6)$$

Это выражение справедливо и для обратимых, и для необратимых процессов при отсутствии во внешней среде локальных перегревов, т. е. при наличии в нем внутреннего равновесия. Если же это равновесие нарушается, локализованная в точках перегрева энергия может самопроизвольно рассеиваться, создавая дополнительную энтропию.

¹⁾ Можно рассматривать окружение и при условии постоянства давления, в этом случае оказываются равными $dq_{\text{окр}}$ и $dH_{\text{окр}}$.

Пояснение 4.1.

Чтобы рассчитать изменение энтропии внешней среды при образовании 1.00 моля $\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$ из простых веществ при стандартных условиях и 298 К, воспользуемся значением $\Delta H^\ominus = -286$ кДж из табл. 2.6. Выделяющаяся в системе теплота поглощается окружением. Так как в ходе реакции давление остается постоянным, то $q_{\text{окр}} = +286$ кДж. Следовательно,

$$\Delta S_{\text{окр}} = \frac{2.86 \times 10^5 \text{ Дж}}{298 \text{ К}} = +960 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Таким образом, при наличии теплового контакта системы и окружения экзотермическая реакция приводит к возрастанию энтропии внешней среды.

Упражнение 4.2. Рассчитайте изменение энтропии внешней среды при образовании 1.00 моля $\text{N}_2\text{O}_4(\text{газ})$ из 2.00 молей $\text{NO}_2(\text{газ})$ при стандартных условиях и 298 К.

[192 Дж · К⁻¹]

б) Энтропия как функция состояния

Энтропия является функцией состояния. Чтобы доказать это утверждение, необходимо убедиться в том, что интеграл dS не зависит от пути перехода. Для этого достаточно показать, что интеграл правой части формулы (4.2) по любому замкнутому контуру равен нулю, т. е. начальное и конечное состояния системы характеризуются одним и тем же значением энтропии, независимо от того, какие изменения происходили на промежуточных стадиях (рис. 4.4). Итак, надо доказать, что

$$\oint \frac{dq_{\text{обр}}}{T} = 0, \tag{4.7}$$

где символ \oint означает интегрирование по замкнутому контуру.

Для доказательства равенства (4.7) рассмотрим сначала цикл Карно, изображенный на рис. 4.5. Этот цикл, названный по имени французского инженера Сади Карно, состоит из четырех обратимых стадий.

- I. Обратимое изотермическое расширение от А до В при T_1 ; изменение энтропии системы равно $\frac{q_1}{T_1}$, где q_1 — количество теплоты, получаемое системой от нагревателя. На этой стадии q_1 положительно.

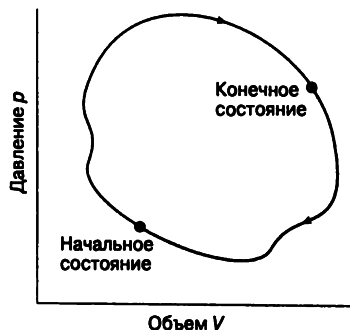


Рис. 4.4. Термодинамический цикл; общее изменение функции состояния (от исходного состояния к конечному и обратно) равно нулю.

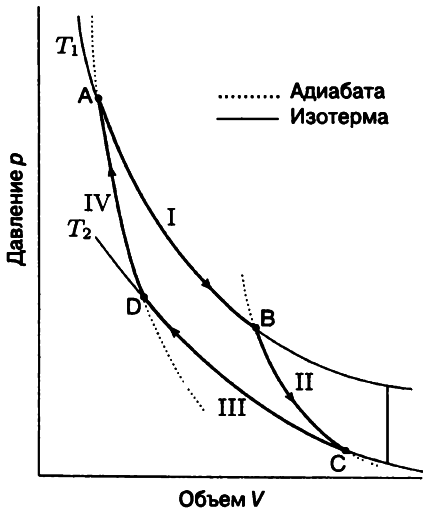


Рис. 4.5. Цикл Карно. Этап I — обратимое изотермическое расширение при температуре T_1 . Этап II — обратимое адиабатическое расширение, при котором температура снижается от T_1 до T_2 . Этап III — обратимое изотермическое сжатие при T_2 . Этап IV — обратимое адиабатическое сжатие, переводящее систему в исходное состояние.

- II. Обратимое адиабатическое расширение от B до C. Система не отдает теплоту окружению, поэтому изменение энтропии равно нулю. На этой стадии температура понижается от T_1 до температуры холодильника T_2 .
- III. Обратимое изотермическое сжатие от C до D при T_2 . Теплота отдается холодильнику, изменение энтропии системы равно $\frac{q_2}{T_2}$; здесь q_2 — величина отрицательная.
- IV. Обратимое адиабатическое сжатие от D до A. Система не получает дополнительного количества теплоты, поэтому изменение энтропии равно нулю. Температура возрастает от T_2 до T_1 .

Полное изменение энтропии в ходе циклического процесса равно

$$\oint dS = \frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2}.$$

В обосновании 4.1 показано, что

$$\frac{q_1}{q_2} = -\frac{T_1}{T_2}. \quad (4.8)$$

При подстановке этого равенства в предыдущее уравнение его правая часть обращается в нуль, что и требовалось доказать.

Обоснование 4.1.

В примере 4.1 показано, что при изотермическом расширении идеального газа

$$q_1 = nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}, \quad q_2 = nRT_2 \ln \frac{V_D}{V_C}.$$

Температура и объем при обратимом адиабатическом процессе связаны между собой уравнением адиабаты (2.34):

$$V_A T_1^c = V_D T_2^c, \quad V_C T_2^c = V_B T_1^c.$$

Умножая первое из этих двух равенств на второе, получаем

$$V_A V_C T_1^c T_2^c = V_D V_B T_1^c T_2^c.$$

Упрощая полученное выражение, приходим к соотношению

$$\frac{V_A}{V_B} = \frac{V_D}{V_C}.$$

Следовательно,

$$q_2 = nRT_2 \ln \frac{V_D}{V_C} = nRT_2 \ln \frac{V_A}{V_B} = -nRT_2 \ln \frac{V_B}{V_A}.$$

Поэтому

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}}{-nRT_2 \ln \frac{V_B}{V_A}} = -\frac{T_1}{T_2},$$

как в формуле (4.8).

Теперь необходимо убедиться в том, что приведенное доказательство справедливо для любого вещества, а не только для идеального газа. Для этого введем понятие **эффективности (коэффициента полезного действия, КПД) ϵ** тепловой машины:

$$\epsilon = \frac{\text{совершенная работа}}{\text{поглощенная теплота}} = \frac{|w|}{q_1}. \quad [4.9]$$

В соответствии с данным определением, при постоянном количестве теплоты, получаемой от нагревателя, КПД двигателя тем выше, чем больше совершаемая им работа. Как видно из рис. 4.6, эта работа равна разности теплот,

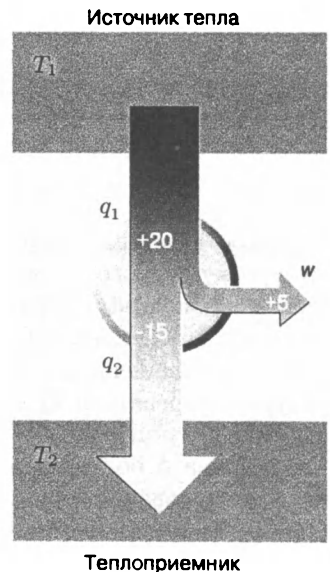


Рис. 4.6. Предположим, что энергия q_1 (например, 20 кДж) поступает в двигатель, а q_2 (например, $q_2 = -15$ кДж) теряется и передается от него холодному резервуару. Работа, совершаемая двигателем, равна $q_1 + q_2$ (например, 20 кДж + (-15 кДж) = 5 кДж). Для такой машины КПД равен отношению совершенной работы к количеству теплоты, полученному от нагревателя.

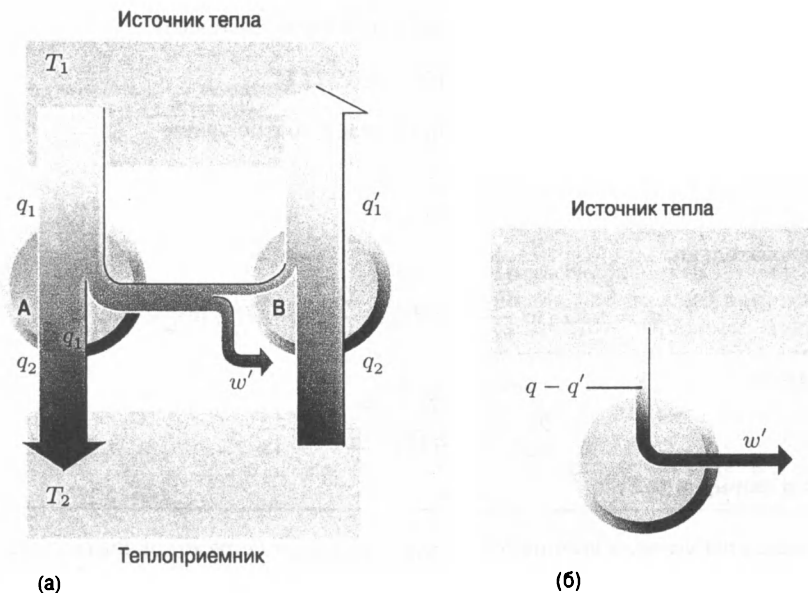


Рис. 4.7. (а) Демонстрация равенства кпд всех двигателей с обратимым циклом, работающих с одними и теми же тепловыми резервуарами, на основе сопоставления потоков энергии, изображенных на диаграмме. (б) Суммарный эффект процесса — превращение теплоты в работу без использования холодильника — противоречит формулировке второго закона термодинамики, данной Кельвином.

полученной от нагревателя и отданной холодильнику, и через отношение этих теплот можно выразить кпд такой машины:

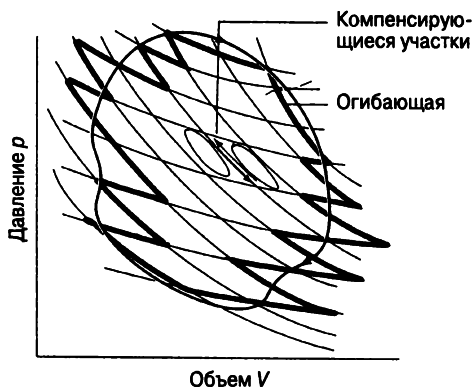
$$\varepsilon = \frac{q_1 + q_2}{q_1} = 1 + \frac{q_2}{q_1} \quad (4.10)$$

(не следует забывать, что $q_2 < 0$). Отсюда следует, что для тепловой машины Карно кпд является функцией только температур нагревателя и холодильника:

$$\varepsilon_{\text{обр}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (4.11)$$

В соответствии с полученным результатом, можно дать еще одну формулировку второго закона термодинамики: *коэффициент полезного действия тепловой машины с обратимым циклом не зависит от природы рабочего вещества*. Чтобы показать справедливость этого утверждения, рассмотрим две машины, соединенные между собой и работающие по циклу Карно при температурах нагревателя T_1 и холодильника T_2 (рис. 4.7). Рабочее вещество и детали конструкции выберем совершенно произвольно. Сначала предположим, что машина А более эффективна, чем В, и подберем условия так, чтобы при функционировании этой системы машина В отбирала от холодного резервуара определенное количество теплоты q_2 и отдавала некоторое количество теплоты горячему резервуару. Так как А более эффективна, чем В, для осуществления

Рис. 4.8. Произвольный рабочий цикл может быть разбит на меньшие циклы Карно. Это разбиение является точным в пределе бесконечно малых циклов. Изменения энтропии на внутренних участках циклов компенсируют друг друга, в результате чего некомпенсированными остаются изменения энтропии по периметру цикла, точность аппроксимации которого возрастает при увеличении числа малых циклов. Так как изменение энтропии по каждому малому циклу равно нулю, суммарное изменение энтропии по периметру также равно нулю.



циклического процесса необходима не вся работа, производимая A , так что разница может быть использована для получения дополнительной работы. В итоге холодильник остается без изменений, совершается работа, и нагреватель теряет некоторое количество теплоты. Этот результат находится в противоречии с формулировкой второго закона, данной Кельвином, так как некоторое количество теплоты в круговом процессе полностью превращается в работу. С точки зрения молекулярной теории, это означает, что хаотическое тепловое движение молекул нагревателя превращается в упорядоченное движение, связанное с выполнением работы. Так как этот вывод противоречит нашему опыту, первоначальная гипотеза о различной эффективности тепловых машин A и B ошибочна. Следовательно, КПД тепловой машины, работающей по циклу Карно, не зависит от природы рабочего тела и определяется только температурами холодильника и нагревателя (формула (4.11)), а формула (4.8) справедлива для цикла с любым веществом.

Полученный вывод можно распространить на все циклические процессы, так как с достаточной степенью точности их можно аппроксимировать достаточно большим числом сколь угодно малых циклов Карно (рис. 4.8). Для каждого малого цикла, как показано выше, изменение энтропии равно нулю; соответственно, нулевое значение имеет и сумма по всем циклам. Однако следует учесть, что при таком разбиении соседние циклы имеют общие изотермы и адиабаты, так что изменения энтропии на этих участках компенсируют друг друга. Таким образом, некомпенсированными остаются изменения энтропии только по периметру общего цикла, т. е.

$$\sum_{\text{весь цикл}} \frac{q_{\text{обр}}}{T} = \sum_{\text{периметр цикла}} \frac{q_{\text{обр}}}{T} = 0.$$

В пределе бесконечно малых циклов ломаная линия, составленная из адиабат и изотерм, точно совпадает с периметром произвольного рабочего цикла, поэтому суммирование можно заменить интегрированием. Отсюда сразу получается формула (4.7). Следовательно, dS является полным дифференциалом, а S — функцией состояния.

в) Термодинамическая шкала температур

Предположим, что у нас есть тепловая машина, работающая по обратимому циклу при температурах T_1 (нагреватель) и T (холодильник). Соотношение между ними устанавливает формула (4.11):

$$T = (1 - \varepsilon)T_1. \quad (4.12)$$

Используя представления о КПД тепловой машины, Кельвин с помощью этого выражения построил **термодинамическую шкалу температур**. Абсолютный нуль температуры достигается при КПД тепловой машины Карно, равном 1. Цену деления можно установить совершенно произвольно, но в **шкале Кельвина** ее определяют, принимая температуру тройной точки воды равной точно 273.16 К. Считая, что температура нагревателя тепловой машины равна температуре тройной точки воды, температуру холодильника (измеряемого объекта) можно определить, измерив КПД такой машины. Введенная таким способом температура является абсолютной, т. е. не зависящей от свойств рабочего вещества (см. дополнение 4.1).

Ранее уже было показано (разд. 2.2в), что количество переданной теплоты может быть измерено механически (через работу, которая, в свою очередь, выражается через расстояние, пройденное телом). Следовательно, по крайней мере принципиально, можно измерять температуру тела, фиксируя расстояние, пройденное грузом. Определение термодинамической шкалы температур, предложенное Кельвином, позволяет дать чисто механическое решение проблемы измерения температуры.

Дополнение 4.1. Термодинамика процесса охлаждения

Вопросы, рассматриваемые в этой главе, лежат в основе термодинамических расчетов энергетических затрат на охлаждение веществ в холодильных машинах. Сначала найдем работу, которая требуется для охлаждения некоторого объекта, затем обратимся к конкретным примерам.

В любой холодильной установке некоторое количество теплоты $|q_2|$ передается от холодного резервуара с температурой T_2 к нагретому резервуару с температурой T_1 ; при этом изменение энтропии равно

$$\Delta S = \frac{-|q_2|}{T_2} + \frac{|q_1|}{T_1} < 0.$$

Этот процесс является вынужденным, так как в нагретом резервуаре производится меньшая энтропия, чем требуется для компенсации потери энтропии в холодном. Чтобы произвести большую энтропию, надо добавить некоторое количество энергии к потоку, идущему от холодной части к нагретой. Наша задача состоит в том, чтобы найти минимальное количество этой добавляемой энергии. Результат выражается через *коэффициент эффективности холодильной установки*

$$c = \frac{\text{передаваемая теплота}}{\text{совершаемая работа}} = \frac{|q_2|}{|w|}.$$

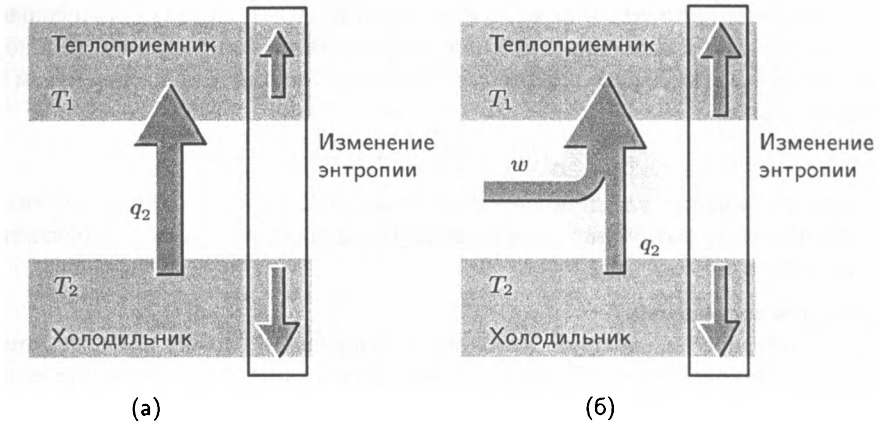


Рис. Д4.1. (а) Поток энергии в форме теплоты от холодильника к теплоприемнику не является самопроизвольным. Как показано на рисунке, увеличение энтропии горячего резервуара меньше, чем потери энтропии в холодном резервуаре, так что в итоге суммарная энтропия системы уменьшается. (б) Осуществление такого процесса становится возможным, если к переносу теплоты добавляется работа. В этом случае увеличение энтропии теплоприемника компенсирует уменьшение энтропии холодильника.

Чем меньше работа, которую надо затратить при данном переносе, тем больше коэффициент эффективности и более производительна холодильная установка.

Так как от холодного резервуара отбирается теплота в количестве $|q_2|$ и при этом добавляется работа $|w|$, то в нагретый резервуар поступает теплота $|q_1| = |q_2| + |w|$. Следовательно,

$$\frac{1}{c} = \frac{|q_1| - |q_2|}{|q_2|} = \frac{|q_1|}{|q_2|} - 1.$$

Если предположить, что перенос теплоты происходит обратимо, это равенство можно написать только через температуры холодного и нагретого резервуаров. Такая замена приводит к выражению для расчета оптимального (с точки зрения термодинамики) значения коэффициента эффективности:

$$c = \frac{T_2}{T_1 - T_2}.$$

Для холодильника, работающего при температуре плавления льда ($T_2 = 273 \text{ К}$) и типичной температуре окружения ($T_1 = 293 \text{ К}$), $c = 14$, так что для удаления 30 кДж (достаточно для замораживания 30 г воды) требуется затратить как минимум 0.71 кДж энергии в форме работы. Реальные холодильники имеют, конечно, меньший коэффициент эффективности.

При конструировании холодильных установок необходимо также уметь рассчитывать работу, которая затрачивается на *поддержание* низкой температуры. Не существует идеальных термоизоляторов, поэтому всегда есть поток теплоты, скорость которого пропорциональна разности температур. Если скорость

утечки теплоты написать в виде $A(T_1 - T_2)$ (где A — константа, зависящая от размеров образца и особенностей теплоизоляции), то минимальная мощность, необходимая для поддержания фиксированной разности температур путем теплоотвода, равна

$$P = \frac{1}{c} \times A(T_1 - T_2) = A \times \frac{(T_1 - T_2)^2}{T_2}.$$

Как видно, мощность увеличивается пропорционально квадрату разности температур. Поэтому воздушные кондиционеры обходятся гораздо дороже в жаркие дни, чем в прохладные.

Вопросы для обсуждения

1. Расчет работы, которую необходимо совершить, чтобы понизить температуру рассматриваемого объекта, — небольшая часть более сложной задачи, так как коэффициент эффективности изменяется при изменении температуры объекта. (а) Получите выражение для расчета работы, которую необходимо затратить для охлаждения некоторого объекта от температуры T_i до T_f , если холодильник находится в комнате с температурой T_1 . *Подсказка.* Запишите $dw = \frac{dq}{c(T)}$, с помощью теплоемкости C_p выразите dq через dT и проинтегрируйте полученное выражение. Примите, что в рассматриваемом температурном интервале теплоемкость не зависит от температуры. (б) Используя выражение, полученное при решении (а), рассчитайте работу, которую необходимо затратить для замораживания 250 г воды, помещенной в холодильник при 293 К. Сколько времени потребуется для этого, если мощность холодильника равна 100 Вт?

2. То же самое выражение, которое описывает работу холодильника, подходит и для расчетов тепловых насосов, если рассматривать их как холодильники, у которых теплоприемником служит отапливаемое помещение, а холодильной камерой — наружная атмосфера. Тепловые насосы популярны как домашние нагревательные приборы, так как они имеют высокую эффективность, что несложно показать с помощью простых расчетов. Сравните количество теплоты, поступающее в помещение: (а) при прямом преобразовании 1.00 кДж электрической энергии в электронагревателе, (б) при преобразовании 1.00 кДж электроэнергии в обратимо работающем тепловом насосе при температуре 260 К. Обсудите причину возникновения разницы в количествах поступающей теплоты в обоих случаях.

Дополнительная литература

- R. J. Dossat, *Principles of refrigeration*. Prentice-Hall, New Jersey (1997).
 F. J. Hale. Heat engines and refrigerators. In *Encyclopedia of applied physics* (ed. G. L. Trigg), 7, 303. VCH, New York (1993).

г) Неравенство Клаузиуса

Итак, доказано, что определяемая формулой (4.2) энтропия является функцией состояния. Теперь надо показать, что с ее помощью можно указать направление самопроизвольного изменения состояния системы, т. е. требуется

доказать, что $dS_{\text{сум}} \geq 0$ для любого самопроизвольного превращения (знак равенства относится к обратимому процессу).

Рассмотрим систему, имеющую термический и механический контакты с окружением. Допустим, что система и ее окружение имеют одну и ту же температуру T , но не обязательно находятся в состоянии механического равновесия (например, газ внутри сосуда может иметь большее давление, чем снаружи). Любое изменение состояния системы сопровождается изменениями энтропии системы (dS) и окружения ($dS_{\text{окр}}$). Процесс может быть как обратимым, так и необратимым; соответственно, при его протекании суммарная энтропия будет либо оставаться неизменной либо возрастать; поэтому можно написать

$$dS + dS_{\text{окр}} \geq 0, \text{ или } dS \geq -dS_{\text{окр}}.$$

Согласно формуле (4.5), $dS_{\text{окр}} = -\frac{dq}{T}$, где dq — теплота, отданная системе в ходе процесса (очевидно, что $dq_{\text{окр}} = -dq$, так как поступающая в систему теплота отбирается от внешней среды). Таким образом, получаем для любых превращений

$$dS \geq \frac{dq}{T}. \quad (4.13)$$

Это выражение называется **неравенством Клаузиуса**.

Теперь предположим, что система изолирована от внешней среды. В этом случае $dq = 0$ и неравенство Клаузиуса преобразуется к виду

$$dS \geq 0. \quad (4.14)$$

Это выражение позволяет с помощью энтропии определять направление самопроизвольных процессов, так как согласно ему энтропия *изолированной* системы не может уменьшаться при протекании самопроизвольного процесса.

Проиллюстрируем неравенство Клаузиуса на двух простых примерах. Сначала рассмотрим систему, в которой протекает необратимый адиабатический процесс. В отсутствие теплообмена с внешней средой $dq = 0$ и, согласно соотношению (4.13), $dS \geq 0$, т. е. энтропия системы возрастает. Так как при этом теплота не передается окружению, его энтропия остается неизменной, и $dS_{\text{окр}} = 0$. Следовательно, суммарная энтропия системы и окружения возрастает $dS_{\text{сум}} \geq 0$.

Теперь рассмотрим необратимое изотермическое расширение идеального газа. Как было показано выше (пример 4.1), в данном случае $dq = -dw$ (так как $dU = 0$). Если газ свободно расширяется в вакуум, то он не совершает работы, $dw = 0$, и, следовательно, $dq = 0$. В соответствии с неравенством Клаузиуса $dS \geq 0$. Теперь рассмотрим внешнюю среду. Так как в нее не поступает дополнительное количество теплоты, то $dS_{\text{окр}} = 0$. Таким образом, как и в предыдущем примере, суммарная энтропия $dS_{\text{сум}} \geq 0$.

Другой тип необратимых процессов — самопроизвольное охлаждение. Рассмотрим процесс передачи энергии в форме теплоты dq от нагревателя с температурой T_1 к холодильнику с температурой T_2 (рис. 4.9). Когда количество теплоты $|dq|$ отводится от нагревателя, его энтропия изменяется на $-\frac{|dq|}{T_1}$

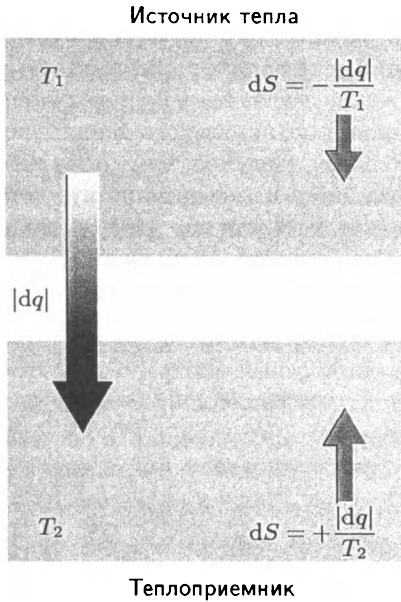


Рис. 4.9. Когда энергия уходит из нагретого резервуара в форме теплоты, энтропия резервуара уменьшается. Когда такое же количество теплоты поступает в холодный резервуар, его энтропия увеличивается в большей степени. Следовательно, в целом энтропия возрастает, и процесс протекает самопроизвольно. Относительные изменения энтропии соответствуют размеру стрелок на рисунке.

(уменьшается). Когда холодильник получает количество теплоты $|dq|$, его энтропия изменяется на $+\frac{|dq|}{T_2}$ (возрастает). Суммарное изменение энтропии

$$dS = \frac{|dq|}{T_2} - \frac{|dq|}{T_1} = |dq| \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (4.15)$$

положительно (так как $T_1 \geq T_2$). Следовательно, охлаждение (передача теплоты от горячего тела к холодному) происходит самопроизвольно, что согласуется с нашим повседневным опытом. Если температуры обеих систем одинаковы, $dS_{\text{сум}} = 0$: системы находятся в состоянии термического равновесия.

4.3. Изменение энтропии при некоторых процессах

В этом разделе рассматриваются способы расчета изменения энтропии при некоторых простых процессах.

а) Энтропия фазового перехода в равновесных условиях

Так как при кристаллизации или кипении вещества меняется степень упорядоченности системы, логично предположить, что фазовый переход должен сопровождаться изменением энтропии. Например, при испарении вещества компактная конденсированная фаза превращается в газ, занимающий гораздо больший объем. В этом случае должно происходить существенное возрастание энтропии вещества. Энтропия увеличивается при переходе от кристаллического состояния к жидкости, и от жидкости — к газу.

Таблица 4.1. Стандартные энтропии (и температуры) фазовых переходов, $\Delta_{\text{trs}}S^\ominus / (\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1})^{\text{а}}$

	<i>Плавление (при $T_{\text{пл}}$)</i>	<i>Испарение (при $T_{\text{кип}}$)</i>
Аргон Ar	14.17 (при 83.8 К)	74.53 (при 87.3 К)
Бензол C_6H_6	38.00 (при 279 К)	87.19 (при 353 К)
Вода H_2O	22.00 (при 273.15 К)	109.0 (при 373.15 К)
Гелий He	4.8 (при 1.8 К и 30 бар)	19.9 (при 4.22 К)

^а) Дополнительные данные приведены в приложении 3 (ч. 3).

Рассмотрим систему и окружение при нормальной температуре фазового перехода T_{trs} , т. е. при такой температуре, когда две фазы находятся в равновесии при 1 атм. Эта температура равна 0°C (273 К) при равновесии льда с водой при 1 атм и 100°C (373 К) при равновесии воды с паром при 1 атм. В этих условиях любой теплообмен между системой и внешней средой происходит обратимо, так как обе фазы находятся в состоянии равновесия. При постоянном давлении $q = \Delta_{\text{trs}}H$; поэтому изменение мольной энтропии¹⁾ составляет

$$\Delta_{\text{trs}}S = \frac{\Delta_{\text{trs}}H}{T_{\text{trs}}}. \quad (4.16)$$

Экзотермический фазовый переход ($\Delta_{\text{trs}}H < 0$, например, при кристаллизации или конденсации) характеризуется отрицательным значением энтропии. Это согласуется с нашими представлениями об уменьшении степени беспорядка при переходе от жидкости к твердому телу. Изменение энтропии при эндотермическом переходе ($\Delta_{\text{trs}}H > 0$, например, при плавлении) положительно, и система становится более разупорядоченной. Плавление и испарение — эндотермические процессы, сопровождающиеся возрастанием энтропии системы. Это возрастание соответствует тому, что в ряду твердая фаза—жидкость—газ упорядоченность системы уменьшается. В табл. 4.1 приведены экспериментальные значения энтропий некоторых фазовых переходов.

В табл. 4.2 даны стандартные энтропии испарения некоторых жидкостей при температурах кипения. Как видно из таблицы, многие жидкости имеют приблизительно одинаковую стандартную энтропию испарения (приблизительно $85 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$): эта эмпирическая закономерность получила название **правила Трутона**.

Молекулярная интерпретация 4.2.

Правило Трутона можно объяснить, если предположить, что при испарении различных жидкостей и превращении их в газ степень разупорядоченности оказывается практически одной и той же независимо от вещества. Если это верно, большинство жидких веществ должны иметь близкие значения стандартных энтропий испарения.

¹⁾ Как было сказано в разд. 2.7, $\Delta_{\text{trs}}H$ — изменение энтальпии 1 моля вещества; поэтому $\Delta_{\text{trs}}S$ — также мольная величина.

Таблица 4.2. Стандартные энтальпии и энтропии испарения жидкостей^{а)}

	$\Delta_{\text{vap}}H^{\ominus} /$ (кДж · моль ⁻¹)	$\theta_{\text{пл}} / ^{\circ}\text{C}$	$\Delta_{\text{vap}}S^{\ominus} /$ (Дж · К ⁻¹ · моль ⁻¹)
Бензол	+30.8	80.1	+87.2
Четыреххлористый углерод	+30.00	76.7	+85.8
Циклогексан	+30.1	80.7	+85.1
Сероводород	+18.7	-60.4	+87.9
Метан	+8.18	-161.5	+73.2
Вода	+40.7	100.0	+109.1

^{а)} Дополнительные данные приведены в приложении 3 (ч. 3).

Значительные отклонения от правила Трутона демонстрируют жидкости, в которых происходит частичная ассоциация молекул. В этом случае при испарении происходит большее разупорядочение системы, чем если бы молекулы были хаотично распределены в объеме жидкой фазы. В качестве примера можно привести воду; большое значение энтропии испарения отражает наличие водородных связей между молекулами, что приводит к структурированию жидкости в отличие, например, от жидкого сероводорода, не имеющего аналогичных связей.

Метан имеет необычно низкое значение энтропии испарения. Одна из причин этого — небольшая величина энтропии самого газа (186 Дж · К⁻¹ · моль⁻¹ при 298 К); энтропия азота при тех же условиях составляет 192 Дж · К⁻¹ · моль⁻¹. Как будет показано в гл. 19, у легких молекул трудно возбудить вращательные степени свободы; в результате, при комнатной температуре доступны только несколько вращательных уровней энергии и степень неупорядоченности, связанная с заселенностью этих уровней, мала.

Пример 4.2. Использование правила Трутона.

Оцените стандартную мольную энтальпию испарения брома при температуре кипения 59.2 °С.

Методика решения. Прежде всего мы должны оценить вероятность наличия структурных аномалий в жидкой и газовой фазах. Если их нет, можно воспользоваться правилом Трутона в форме

$$\Delta_{\text{vap}}H^{\ominus} = T_{\text{кип}} \times (85 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}).$$

Ответ. В жидком бrome нет водородных связей, Br₂ — тяжелая молекула, поэтому нет оснований ожидать необычного поведения газовой фазы. По-видимому, в этом случае можно использовать правило Трутона. Подставляя численные значения в формулу, получаем

$$\Delta_{\text{vap}}H^{\ominus} = (332.4 \text{ К}) \times (85 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}) = +28 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

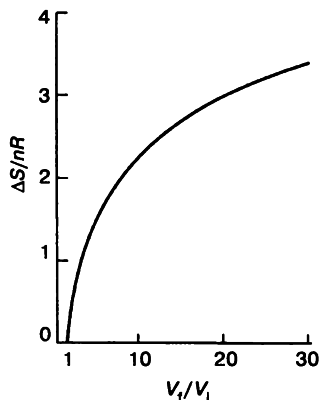
Экспериментальное значение составляет +29.45 кДж · моль⁻¹.

Упражнение 4.3. Оцените энтальпию испарения этана, если его температура кипения равна -88.6 °С.

[+16 кДж · моль⁻¹]



Рис. 4.10. Логарифмическое возрастание энтропии идеального газа при его изотермическом расширении.



б) Расширение идеального газа

При решении примера 4.1 было получено следующее выражение для изменения энтропии при изотермическом расширении идеального газа от V_i до V_f :

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}. \quad (4.17)^\circ$$

Так как S является функцией состояния, значение ΔS не зависит от пути перехода между начальным и конечным состояниями, и это выражение справедливо как для обратимых, так и для необратимых процессов. Логарифмическая зависимость энтропии от объема изображена на рис. 4.10.

Однако *полное* изменение энтропии зависит от того, как происходило расширение. Если процесс обратимый, то изменение энтропии окружения, находящегося в термическом и механическом равновесии с рассматриваемой системой, должно быть таким, чтобы в сумме получилось $\Delta S_{\text{сум}} = 0$. Поэтому изменение энтропии внешней среды в данном случае равно по абсолютному значению и противоположно по знаку изменению энтропии системы (формула (4.17)). Если расширение происходит свободно ($w = 0$) и необратимо при постоянной температуре, то $q = 0$ (так как $\Delta U = 0$). Следовательно, $\Delta S_{\text{окр}} = 0$, и полное изменение энтропии дается формулой (4.17).

в) Изменение энтропии при нагревании и охлаждении вещества

Выражение (4.3) можно использовать для расчета энтропии системы при температуре T_f , если известны ее значение при другой температуре T_i и количество переданной теплоты, вызвавшей изменение состояния системы:

$$S(T_f) = S(T_i) + \int_i^f \frac{dq_{\text{обп}}}{T}. \quad (4.18)$$

Для нас наибольший интерес представляет изменение энтропии при нагревании вещества при постоянном давлении (например, атмосферном). Из

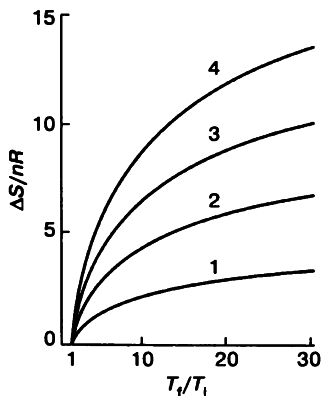


Рис. 4.11. Логарифмическое возрастание энтропии вещества, когда оно нагревается при постоянном объеме. Различные кривые соответствуют различным значениям теплоемкости при постоянном объеме (которая считается постоянной в указанном температурном интервале). Цифры у кривых — значения отношения $\frac{C_{V,m}}{R}$.

определения изobarной теплоемкости (формула (2.27)) при отсутствии всех видов работ, кроме работы расширения, следует, что

$$dq_{\text{обp}} = C_p dT.$$

Поэтому при постоянном давлении

$$S(T_f) = S(T_i) + \int_i^f \frac{C_p dT}{T}. \quad (4.19)$$

Аналогичное выражение получается и при постоянном объеме, с той лишь разницей, что C_p заменяется на C_V . Если C_p не зависит от температуры в заданном температурном интервале, то

$$S(T_f) = S(T_i) + C_p \int_i^f \frac{dT}{T} = S(T_i) + C_p \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right). \quad (4.20)$$

Подобная формула получается и для расчета энтропии при постоянном объеме. Логарифмическая зависимость энтропии от температуры представлена на рис. 4.11.

Пример 4.3. Расчет изменения энтропии.

Рассчитайте изменение энтропии аргона при расширении до 1000 см^3 и одновременном нагревании до 100°C , если при 25°C и давлении 1.00 атм он занимал объем 500 см^3 .

Методика решения. Так как S — функция состояния, путь перехода из начального состояния в конечное может быть любым. Один из возможных вариантов — обратимое изотермическое расширение до конечного объема с последующим обратимым нагреванием до конечной температуры при постоянном объеме. Изменение энтропии на первой стадии описывается уравнением (4.17), на второй — уравнением (4.20) (если принять, что теплоемкость не зависит от температуры, и заменить C_p на C_V). В любом случае необходимо знать количество аргона (n), которое можно найти из исходных данных с помощью уравнения состояния идеального газа. Мольную теплоемкость при постоянном объеме можно рассчитать с помощью значения $C_{p,m}$ из табл. 2.6 в приложении 3 (ч. 3) и соотношения $C_{p,m} - C_{V,m} = R$.

Ответ. Количество аргона рассчитывается по формуле $n = pV/RT = 0.0204$ моль. Изменение энтропии на первой стадии процесса (расширение от 500 до 1000 см³ при 298 К) равно

$$\Delta S = nR \ln 2.00 = +0.118 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Изменение энтропии на второй стадии (нагревание от 298 до 373 К при постоянном объеме) равно

$$\Delta S = (0.0204 \text{ моля}) \times (12.48 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}) \times \ln \left(\frac{373 \text{ К}}{298 \text{ К}} \right) = +0.057 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Полное изменение энтропии получаем, суммируя ее изменения на каждой стадии процесса: $\Delta S = +0.175 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$.

Упражнение 4.4. Используя начальные условия из предыдущей задачи, рассчитайте изменение энтропии при сжатии аргона до 50.0 см³ и одновременном охлаждении до -25°C .

$$[-0.44 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}]$$

г) Измерение энтропии

Энтропия системы при температуре T может быть связана с ее энтропией при абсолютном нуле $T = 0$ путем измерения ее теплоемкости C_p при различных температурах и оценки интеграла по формуле (4.20). Если в исследуемом интервале температур существуют фазовые переходы, они дают соответствующие вклады $\left(\frac{\Delta_{\text{trs}} H}{T_{\text{trs}}} \right)$ в значение энтропии. Например, если вещество плавится при $T_{\text{пл}}$ и кипит при $T_{\text{кип}}$, выражение для вычисления энтропии газа при температуре выше точки кипения будет иметь вид

$$S(T) = S(0) + \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{C_p(\text{тв.}) dT}{T} + \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{C_p(\text{ж.}) dT}{T} + \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T \frac{C_p(\text{газ}) dT}{T}. \quad (4.21)$$

Величины всех термодинамических функций, входящих в это уравнение, кроме $S(0)$, определяют с помощью различных калориметрических методов. Значения интегралов вычисляют путем численного или аналитического интегрирования. В настоящее время, как правило, используют второй способ. Для этого результаты измерений представляют в виде полиномиальных зависимостей. Процедура проиллюстрирована на рис. 4.12: значение интеграла находят по величине площади, ограниченной кривой $\frac{C_p}{T} = f(T)$ и осью абсцисс между соответствующими температурами. Так как $\frac{dT}{T} = d \ln T$, другой вариант расчета — использование графика зависимости C_p от $\ln T$.

Одна из проблем расчета энтропии — трудность измерения теплоемкости вблизи абсолютного нуля. Обычно низкотемпературные значения C_p рассчитывают путем **экстраполяции по закону кубов Дебая**, так как пропорциональность теплоемкости величине T^3 при малых T обоснована теоретически

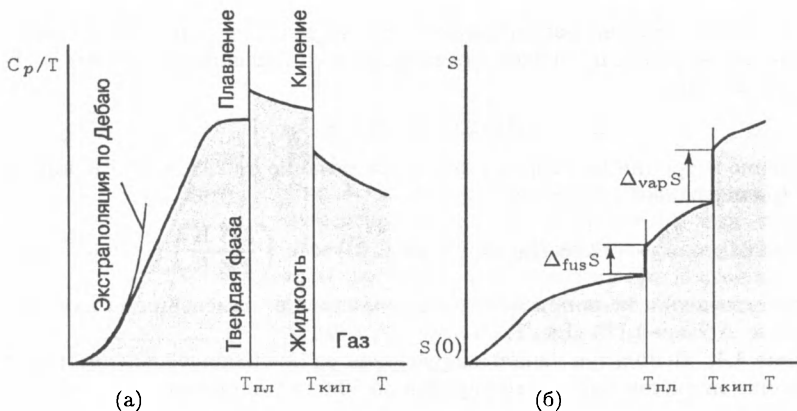


Рис. 4.12. Расчет энтропии по результатам измерения теплоемкости. (а) Зависимость $\frac{C_p}{T}$ от T образца. (б) Энтропия равна сумме площадей под кривыми между соответствующими температурами плюс энтропии всех фазовых переходов.

(см. разд. 11.1в). В этом случае измеряют теплоемкость до самых низких достижимых температур и аппроксимируют полученные результаты функцией вида aT^3 . Затем проводят интегрирование, считая, что зависимость $C_p = aT^3$ справедлива вплоть до $T = 0$.

Пояснение 4.2.

Для расчета стандартной мольной энтропии газообразного азота при 25°C необходимы следующие данные:

	$S_m^\ominus / \text{Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
Экстраполяция по Дебаю	1.92
Интегрирование от 10 до 35.61 К	25.25
Фазовый переход при 35.61 К	6.43
Интегрирование от 35.61 до 63.14 К	23.38
Плавление при 63.14 К	11.42
Интегрирование от 63.14 до 77.32 К	11.41
Испарение при 77.32 К	72.13
Интегрирование от 77.32 до 298.15 К	39.20
Поправка на неидеальность	0.92
Сумма	192.06

Таким образом,

$$S_m(298.15 \text{ K}) = S_m(0) + 192.1 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Пример 4.4. Расчет энтропии при низких температурах.

Мольная изобарная теплоемкость твердого вещества при 10 К равна $0.43 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Чему равна его мольная энтропия при этой температуре?

Методика решения. Так как температура очень мала, считаем, что теплоемкость меняется с температурой по закону aT^3 ; в этом случае можно воспользоваться уравнением (4.19) для расчета энтропии при температуре T через энтропию при $T = 0$ и параметр a . Если проведем интегрирование, то увидим, что в полученное выражение входит теплоемкость при температуре T ; поэтому ее значение можно использовать непосредственно для расчета энтропии.

Ответ. Искомый интеграл

$$S(T) = S(0) + \int_0^T \frac{aT^3 dT}{T} = S(0) + a \int_0^T T^2 dT = S(0) + \frac{1}{3}aT^3.$$

Так как aT^3 — теплоемкость при температуре T ,

$$S(T) = S(0) + \frac{1}{3}C_p(T).$$

Тогда

$$S_m(10 \text{ K}) = S_m(0) + 0.14 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Упражнение 4.5. У металлов имеется дополнительный электронный вклад в теплоемкость, который при низких температурах пропорционален T . Найдите соответствующий вклад в энтропию.

$$[S(T) = S(0) + C_p(T)]$$

4.4. Третий закон термодинамики

При $T = 0$ вся энергия теплового движения молекул исчезает, и в идеальном кристалле все атомы или ионы расположены в определенном порядке. Отсутствие пространственного разупорядочения и теплового движения дает основание предположить, что такие вещества должны иметь нулевую энтропию. Этот вывод согласуется с молекулярной интерпретацией энтропии, так как $S = 0$, если существует единственный способ реализации данного состояния.

а) Тепловая теорема Нернста

Одно из положений термодинамики, которое согласуется с представлениями о том, что энтропия вещества, состоящего из упорядоченных определенным образом молекул, равна нулю при $T = 0$, известно как **тепловая теорема Нернста**:

Все физические и химические превращения в веществе вблизи абсолютного нуля температуры не сопровождаются изменением энтропии: $\Delta S \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$ при условии, что вещество полностью упорядочено.

В качестве примера, иллюстрирующего справедливость этого положения, рассмотрим изменение энтропии при фазовом переходе между ромбической $S(\alpha)$ и моноклинной $S(\beta)$ серой. Искомую величину можно рассчитать по известным значениям энтальпии ($-402 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$) и температуры превращения (369 K):

$$\Delta_{\text{trs}}S = S_m(\alpha) - S_m(\beta) = \frac{(-402 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1})}{369 \text{ K}} = -1.09 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Энтропию каждой кристаллической модификаций можно рассчитать, измеряя ее теплоемкость в интервале от $T = 0$ до $T = 369$ К. Экспериментально были получены следующие зависимости:

$$S_m(\alpha) = S_m(\alpha, 0) + 37 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}, \quad S_m(\beta) = S_m(\beta, 0) + 38 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Разность этих величин при температуре фазового превращения

$$\Delta_{\text{trs}} S = S_m(\alpha, 0) - S_m(\beta, 0) - 1 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Сравнивая это значение с приведенным выше, приходим к выводу, что

$$S_m(\alpha, 0) - S_m(\beta, 0) \approx 0$$

в соответствии с теоремой Нернста.

Из тепловой теоремы Нернста следует, что если мы совершенно произвольно припишем нулевые значения энтропиям всех элементов, находящихся при $T = 0$ в состоянии идеального кристалла, то все идеальные кристаллические соединения также должны иметь нулевые энтропии при $T = 0$ (так как изменения энтропии при образовании этих соединений, а также энтропии фазовых переходов при этой температуре равны нулю). Этот вывод обобщается **третьим законом термодинамики**:

Энтропия всех идеальных кристаллов равна нулю при $T = 0$.

Что касается классической термодинамики, то выбор нулевого значения энтропии связан с удобством вычислений. И только при статистическом рассмотрении понятия энтропии получается, что $S = 0$ при $T = 0$. Третий закон играет важную роль для практического достижения очень низких температур (см. дополнение 4.2).

б) Стандартные энтропии

В дальнейшем будем считать энтропии всех идеальных кристаллов при абсолютном нуле равными нулю, $S(0) = 0$. Определенные таким образом энтропии назовем «стандартными» (или **энтропиями, рассчитанными по третьему закону**). Если вещество при температуре T находится в стандартном состоянии, то его стандартная энтропия обозначается как $S^\ominus(T)$. Значения некоторых из них при 298 К приведены в табл. 4.3.

Стандартная энтропия реакции $\Delta_r S^\ominus$ вводится по аналогии со стандартной энтальпией реакции как разность между мольными энтропиями чистых, разделенных продуктов и чистых, разделенных исходных веществ при условии, что все участники реакции находятся при данной температуре в стандартном состоянии:

$$\Delta_r S^\ominus = \sum_{\text{продукты}} \nu S_m^\ominus - \sum_{\text{реагенты}} \nu S_m^\ominus. \quad (4.22)$$

Энтропия каждого участника реакции умножается в этом выражении на соответствующий стехиометрический коэффициент. Стандартная энтропия реакции с большей вероятностью будет положительной, если в результате реакции образуется газ, и отрицательной, если газ расходуется.

Таблица 4.3. Стандартные энтропии при 298 К^{а)}

	$S_m^\ominus / (\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1})$
<i>Твердые вещества</i>	
Графит С	5.7
Алмаз С	2.4
Сахароза C ₁₂ H ₂₂ O ₂₂	360.2
Иод I ₂	116.1
<i>Жидкости</i>	
Бензол С ₆ Н ₆	173.3
Вода Н ₂ О	69.9
Ртуть Нg	76.0
<i>Газы</i>	
Метан СН ₄	186.3
Диоксид углерода СО ₂	213.7
Водород Н ₂	130.7
Гелий He	126.2
Аммиак NH ₃	192.4

^{а)} Дополнительные данные приведены в приложении 3 (ч. 3).

Пояснение 4.3.

Чтобы рассчитать стандартную энтропию реакции $\text{H}_2(\text{газ}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{газ}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$ при 25 °С, воспользуемся данными табл. 2.6 из приложения 3 (ч. 3). Получим

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\ominus &= S_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{ж.}) - \{S_m^\ominus(\text{H}_2, \text{газ}) + \frac{1}{2}S_m^\ominus(\text{O}_2, \text{газ})\} \\ &= 69.9 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} - \{130.7 + \frac{1}{2}(205.1)\} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \\ &= -163.4 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Полученное отрицательное значение энтропии реакции соответствует превращению двух газов в жидкость, имеющую меньший объем.

Упражнение 4.6. Рассчитайте стандартную энтропию сгорания метана до диоксида углерода и жидкой воды при 25 °С.

$$[-243 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}]$$

Дополнение 4.2. Достижение очень низких температур

Рекордно низкая температура, которой удалось добиться на сегодняшний день, — приблизительно 280 пК. При дросселировании газов (эффект Джоуля—Томсона) ниже их температуры инверсии удается достичь точки кипения жидкого гелия (4 К). Более низкую температуру можно получить путем испарения гелия при быстром прокачивании его через трубки большого диаметра. Таким способом можно достичь температуры около 1 К, но для получения более низких температур гелий оказывается неэффективен из-за недостаточной летучести и перехода в сверхтекучее состояние.

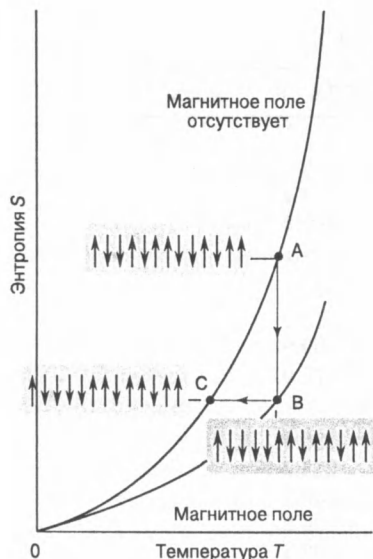


Рис. Д4.2. Иллюстрация адиабатического размагничивания как способа получения очень низких температур. Верхняя кривая показывает изменение энтропии парамагнитной системы в отсутствие поля. Нижняя кривая характеризует изменение энтропии при наложении поля, приводящего к упорядочению ориентации спинов электронов. Изотермическому намагничиванию отвечает стадия А–В, адиабатическому размагничиванию (при постоянной энтропии) — В–С.

Для получения очень низких температур обычно используют *лазерное охлаждение* (см. вопрос для обсуждения 2) или *адиабатическое размагничивание*. В отсутствие магнитного поля неспаренные электроны парамагнетика ориентированы случайным образом, но при наложении поля большая часть их ориентируется вдоль силовых линий: β -спинов ($m_s = -\frac{1}{2}$) оказывается больше, чем α -спинов ($m_s = +\frac{1}{2}$; эти термины объясняются в разд. 12.8). С точки зрения термодинамики, наложение магнитного поля снижает энтропию системы (см. рис. Д4.2), и при заданной температуре энтропия парамагнитного образца будет меньше при наличии поля, чем при его отсутствии.

Образец парамагнетика, например комплекс d - или f -металла, охлаждается жидким гелием приблизительно до 1 К. Достижение более низкой температуры рассмотрим на примере аквакомплекса трехвалентного гадолиния $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. В нем каждый ион гадолиния имеет несколько неспаренных электронов, причем ионы отделены друг от друга гидратными оболочками. Образец погружают в жидкий гелий, играющий роль теплоносителя, и помещают в сильное магнитное поле. Ориентирование спинов электронов в магнитном поле понижает энтропию системы, в результате чего достигается состояние с меньшей энергией (переход АВ на иллюстрации). В процессе намагничивания температура системы поддерживается постоянной, поскольку избыток энергии аквакомплекса в форме теплоты передается окружению. Затем, откачивая гелий, прерывают термический контакт между образцом и холодным резервуаром, и магнитное поле уменьшают до нуля. Это обратимая адиабатическая стадия процесса. В ходе ее образец переходит из состояния В в С. Состояния А и С различаются только величинами энтропии. В отсутствие магнитного поля меньшее значение энтропии соответствует меньшей

температуре. Таким образом, с помощью адиабатического размагничивания удается охладить образец.

Можно достичь и более низкой температуры, если проводить *адиабатическое размагничивание* образца не с электронными, а с *ядерными* спинами (которые также подобны маленьким магнитам). Именно этот метод был использован для получения самой низкой температуры (серебра) 280 пК.

Вопросы для обсуждения

1. Предположим, что обе кривые, представленные на рисунке, описываются уравнениями aT^3 (без поля) и bT^3 (при наложении поля). Сколько циклов намагничивание–размагничивание необходимо провести, чтобы охладить образец массой 0.10 г (а) от 1 К до 1 мК, (б) от 1 К до 1 нК? Примите, что $a = 6.2 \text{ кДж} \cdot \text{К}^{-4} \cdot \text{г}^{-1}$ и $b = 5.1 \text{ кДж} \cdot \text{К}^{-4} \cdot \text{г}^{-1}$.

2. 2000 атомов рубидия были охлаждены до 20 нК. В оптической ловушке атомы газа охлаждались в результате неупругих соударений с фотонами лазерного пучка, который выполнял роль стенок сосуда очень малого объема. (а) Считая поведение газа идеальным, рассчитайте среднеквадратичную скорость и давление, создаваемое 1000 атомами рубидия в объеме лазерного пучка $1.0 \times 10^{-15} \text{ м}^3$ при 0.10 мК. (б) Чему равна длина волны де Бройля атома рубидия, движущегося с такой среднеквадратичной скоростью (см. разд. 11.2)?

Дополнительная литература

A. T. Serlemits, B. A. Warner, and S. Castles, Adiabatic demagnetization refrigerator for space use. *Advances in Cryogenics* 35B, 1431 (1990).

C. N. Cohen-Tannoudji and W. D. Phillips. New mechanisms for laser cooling. *Physics Today*, 33 (October 1990).

Описание состояния системы

Энтропия — основная термодинамическая функция, с помощью которой можно предсказать направление естественных процессов, но для этого нам необходимо анализировать изменения, происходящие как в интересующей нас системе, так и во внешней среде. Ранее было показано, что в общем случае довольно просто рассчитать изменение энтропии окружения, а теперь рассмотрим, как этот вклад в общую энтропию может быть учтен автоматически. Такой подход дает возможность ограничиться рассмотрением изменений, происходящих только в системе, и упрощает анализ. Более того, именно этот подход лежит в основе аппарата прикладной химической термодинамики.

4.5. Энергии Гельмгольца и Гиббса

Рассмотрим систему, находящуюся при температуре T в состоянии термического равновесия с внешней средой. Пусть в системе происходит некоторый процесс, в результате которого меняется ее состояние, и часть энергии в виде

теплоты передается окружению. В этом случае неравенство Клаузиуса (4.13) можно написать в виде

$$dS - \frac{dq}{T} \geq 0. \quad (4.23)$$

В зависимости от условий протекания процесса (при постоянном объеме или давлении) это выражение можно преобразовать двумя способами.

а) Критерии самопроизвольного протекания процесса

Во-первых, рассмотрим теплообмен при постоянном объеме. При отсутствии всех видов работ, кроме работы расширения, можно написать $dq_V = dU$; следовательно,

$$dS - \frac{dU}{T} \geq 0. \quad (4.24)$$

Значение такой формы записи неравенства Клаузиуса заключается в том, оно выражает критерий самопроизвольного протекания процесса только через функции состояния системы. Это неравенство преобразуется к виду

$$TdS \geq dU \quad (\text{постоянный объем, только работа расширения}). \quad (4.25)$$

При постоянной внутренней энергии ($dU = 0$) или энтропии ($dS = 0$) это выражение упрощается, переходя соответственно в

$$dS_{U,V} \geq 0 \quad \text{или} \quad dU_{S,V} \leq 0, \quad (4.26)$$

где подстрочный индекс указывает постоянный параметр.

Соотношения (4.26) выражают критерии самопроизвольного протекания процесса через величины, характеризующие систему. Согласно первому соотношению, энтропия системы с постоянными объемом и внутренней энергией (например, изолированной системы) увеличивается при самопроизвольном превращении. Это утверждение есть не что иное, как второй закон термодинамики. Интерпретация второго соотношения менее очевидна; согласно ему, в ходе самопроизвольного процесса при постоянных энтропии и объеме внутренняя энергия системы уменьшается. Отметим, что этот вывод не стоит интерпретировать как существование тенденции к переходу системы в состояние с меньшей энергией. На самом деле это утверждение косвенно касается только энтропии: если энтропия системы остается неизменной, должна увеличиваться энтропия окружения, а для этого энергия системы должна уменьшаться вследствие передачи теплоты во внешнюю среду.

Если теплообмен происходит при постоянном давлении и отсутствуют все виды работ, кроме работы расширения, можно написать равенство $dq_p = dH$ и следующее соотношение

$$TdS \geq dH \quad (\text{постоянное давление, только работа расширения}). \quad (4.27)$$

При постоянной энтальпии или энтропии это соотношение соответственно принимает вид

$$dS_{H,p} \geq 0 \quad \text{или} \quad dH_{S,p} \leq 0. \quad (4.28)$$

Интерпретация этих соотношений аналогична изложенной выше. При постоянных давлении и энтальпии энтропия системы увеличивается (если при этом не меняется энтропия окружения). Наоборот, если энтропия системы остается неизменной, ее энтальпия должна уменьшаться, чтобы возросла энтропия внешней среды.

Выражения (4.25) и (4.27), записанные в виде $dU - TdS \leq 0$ и $dH - TdS \leq 0$, можно упростить, если ввести две новые термодинамические функции. Одна из них, энергия Гельмгольца A , определяется как

$$A = U - TS, \quad [4.29]$$

другая, энергия Гиббса G , как

$$G = H - TS. \quad [4.30]$$

Все величины, входящие в эти тождества, относятся исключительно к системе.

Если при постоянной температуре меняется состояние исследуемой системы, соответствующие изменения энергий Гиббса и Гельмгольца можно написать так:

$$dA = dU - TdS, \quad dG = dH - TdS. \quad (4.31)$$

Подставляя в эти выражения неравенства (4.25) и (4.27) соответственно, получаем критерии самопроизвольного протекания процесса в форме

$$dA_{T,V} \leq 0, \quad dG_{T,p} \leq 0. \quad (4.32)$$

Из всех соотношений термодинамики эти неравенства представляют наибольшее практическое значение для химии. Поэтому мы будем неоднократно обращаться к ним в дальнейшем.

б) Замечания об энергии Гельмгольца

При постоянных температуре и объеме система самопроизвольно изменяет свое состояние, если $dA_{T,V} \leq 0$. Иными словами, при данных условиях спонтанные превращения сопровождаются уменьшением энергии Гельмгольца. Таким образом, изменение состояния таких систем идет по пути достижения минимального значения функции A , если этот путь реализуем на практике. Критерий равновесия как отсутствия тенденции к протеканию как прямых, так обратных превращений в этих условиях можно сформулировать в виде равенства

$$dA_{T,V} = 0. \quad (4.33)$$

Выражения $dA = dU - TdS$ и $dA < 0$ иногда интерпретируют следующим образом. Отрицательное значение dA обеспечивается отрицательной величиной dU и положительной TdS . Поэтому можно предположить, что тенденция к достижению состояния с минимальной энергией Гельмгольца есть результат стремления системы перейти в состояние с меньшей внутренней энергией и большей энтропией. Однако такая интерпретация неверна, так как стремление системы перейти в состояние с меньшим значением A по сути эквивалентно

реализации состояния с максимальной общей энтропией. Системы спонтанно изменяют свое состояние не вследствие уменьшения их внутренней энергии в ходе процесса, а в силу возрастания суммарной энтропии системы и внешней среды. При взгляде на выражение для dA может возникнуть мысль, что любая система должна стремиться к переходу в состояние с меньшей энергией, но это неверно, так как dS — изменение энтропии системы, а $-\frac{dU}{T}$ — изменение энтропии окружения (при постоянном объеме системы), и их сумма стремится к максимуму.

в) Максимальная работа

Оказывается, что значение энергии Гельмгольца A не сводится только к тому, чтобы быть признаком самопроизвольного превращения. *Изменение энергии Гельмгольца равно максимальной работе, совершаемой в ходе процесса:*

$$dw_{\max} = dA. \quad (4.34)$$

Поэтому A иногда называют «функцией максимальной работы», или «функцией работы» (*Arbeit* — по-немецки работа, отсюда символ A).

Обоснование 4.2.

Сначала докажем, что система совершает максимальную работу при обратимом протекании процесса. (Этот вывод был продемонстрирован в разд. 2.3д на примере расширения идеального газа; сейчас мы покажем, что он справедлив и в общем случае.) Объединим неравенство Клаузиуса $dS \geq \frac{dq}{T}$ в форме $TdS \geq dq$ с первым законом термодинамики $dU = dq + dw$; в результате получим неравенство

$$dU \leq T dS + dw.$$

(dU меньше выражения в правой части, так как мы заменили dq на большую величину TdS .) Преобразуя неравенство, получаем

$$dw \geq dU - T dS.$$

Отсюда следует, что наибольшее отрицательное значение dw и, следовательно, максимальная энергия, которая может быть получена от системы в виде работы, определяется равенством

$$dw_{\max} = dU - T dS,$$

причем эта работа характеризует обратимый процесс (так как только в этом случае выполняется равенство). Так как при постоянной температуре $dA = dU - T dS$, $dw_{\max} = dA$.

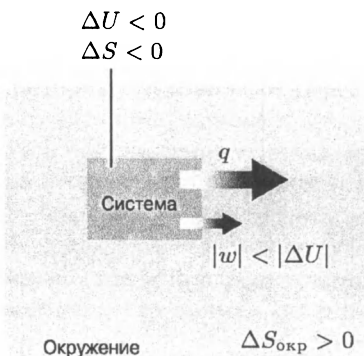
Когда в изотермической системе происходят конечные изменения состояния, уравнение (4.34) принимает вид

$$w_{\max} = \Delta A, \quad (4.35)$$

где

$$\Delta A = \Delta U - T \Delta S. \quad (4.36)$$

Рис. 4.13. В системе, не изолированной от внешней среды, совершаемая работа может отличаться от изменения внутренней энергии. Более того, процесс происходит самопроизвольно, если энтропия расширенной изолированной системы возрастает. В ходе процесса, изображенного на рисунке, энтропия системы уменьшается, поэтому энтропия окружения должна возрасти, чтобы процесс был спонтанным. Это означает, что энергия должна перейти от системы к окружению в форме теплоты. Поэтому может быть получена работа, меньшая $|\Delta U|$.



Это выражение показывает, что в общем случае в зависимости от знака $T\Delta S$ только часть отдаваемой окружению внутренней энергии может быть превращена в работу. Если процесс сопровождается уменьшением энтропии системы, то $T\Delta S < 0$, правая часть этого уравнения становится меньше первого слагаемого ΔU по абсолютной величине. Следовательно, максимальная работа будет меньше ΔU . Чтобы превращение происходило самопроизвольно, некоторая часть энергии системы должна передаваться внешней среде в форме теплоты, так чтобы возрастание энтропии окружения превышало уменьшение энтропии системы (рис. 4.13). В этом случае Природа как бы берет налог с внутренней энергии за то, что последняя превращается в работу. Отсюда произошло название «свободная энергия Гельмгольца» для A , так как ΔA — это та часть внутренней энергии, которую мы свободно можем превратить в работу при данной температуре.

Молекулярная интерпретация 4.3.

Чтобы лучше представить себе соотношение между работой, которую может совершить система, и энергией Гельмгольца, напомним, что работа — это энергия, переданная внешней среде в виде направленного движения молекул. Выражение $A = U - TS$ можно интерпретировать следующим образом: A есть общая внутренняя энергия системы U за вычетом вклада энергии хаотически движущихся молекул (TS). Так как энергию таких частиц нельзя использовать для достижения упорядоченного движения молекул внешней среды, только часть U , не связанная с беспорядочным движением ($U - TS$), может быть превращена в работу.

Если в ходе процесса энтропия системы возрастает ($T\Delta S > 0$), правая часть уравнения (4.36) становится больше по абсолютной величине, чем ΔU . В этом случае максимальная работа, которую может совершить система, больше ΔU . Объяснить этот парадокс довольно просто, если учесть, что система не изолирована и одновременно может совершаться работа и происходить теплообмен. Так как энтропия системы увеличивается, при уменьшении энтропии внешней среды до некоторого предела процесс будет происходить самопроизвольно. При этом некоторое количество теплоты (не более чем $T\Delta S$) поступает из внешней

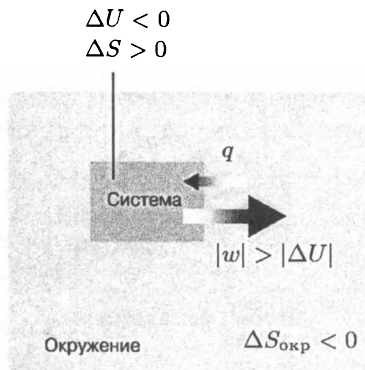
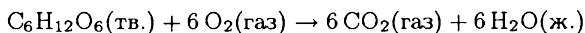


Рис. 4.14. В ходе этого процесса энтропия системы возрастает; поэтому энтропия окружения может снизиться до определенного предела. Это значит, что определенное количество энергии внешней среды может быть передано системе в виде теплоты. Эта энергия может быть возвращена окружению в форме работы. Следовательно, совершенная работа может превосходить ΔU .

среды в систему и может быть превращено в работу (рис. 4.14). Теперь Природа возвращает налог.

Пример 4.5. Расчет максимальной возможной работы.

При окислении 1.000 моля $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (глюкозы) до диоксида углерода и воды при 25°C в соответствии с уравнением реакции



калориметрические измерения дают $\Delta_r U^\ominus = -2808 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $\Delta_r S^\ominus = +182.4 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 25°C . Какая часть общего изменения энергии может быть получена (а) в виде теплоты при постоянном давлении, (б) в виде работы?

Методика решения. Мы знаем, что при постоянном давлении количество выделившейся теплоты численно равно ΔH , поэтому необходимо выразить $\Delta_r H^\ominus$ через известную величину $\Delta_r U^\ominus$. Предположим, что газообразные вещества ведут себя, как идеальные газы, и воспользуемся уравнением (2.26) $\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta n_g RT$. Для расчета максимальной возможной работы используем уравнение (4.35).

Ответ. (а) Так как $\Delta n_g = 0$, получаем $\Delta_r H^\ominus = \Delta_r U^\ominus = -2808 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Следовательно, при постоянном давлении в форме теплоты может выделяться энергия $2808 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. (б) Так как $T = 298 \text{ K}$, имеем

$$\Delta_r A^\ominus = \Delta_r U^\ominus - T \Delta_r S^\ominus = -2862 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Следовательно, при сжигании 1.000 моля $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ можно произвести работу 2862 кДж .

Примечание. Максимальная возможная работа больше, чем изменение внутренней энергии, вследствие положительной энтропии реакции (что можно объяснить, например, образованием нескольких малых молекул из одной большой). Следовательно, в ходе реакции часть энергии окружения передается системе в виде теплоты (энтропия внешней среды уменьшается), и эта энергия может быть превращена в работу.

Упражнение 4.7. Повторите расчеты из примера для реакции сгорания 1.000 моля $\text{CH}_4(\text{газ})$ при тех же условиях, используя данные табл. 2.5.

$$|q_p| = 890 \text{ кДж}, |w_{\text{max}}| = 845 \text{ кДж}$$

г) Замечания об энергии Гиббса

Термин «энергия Гиббса» встречается в химии гораздо чаще, чем «энергия Гельмгольца», так как, по крайней мере в лабораторных условиях, процессы происходят при постоянном давлении, а не объеме. В приложении к химии критерий $dG_{T,p} \leq 0$ означает, что *при фиксированных давлении и температуре химические реакции идут самопроизвольно в направлении уменьшения энергии Гиббса*. Следовательно, если мы хотим выяснить, будет ли реакция протекать спонтанно при неизменных давлении и температуре, необходимо оценить изменение энергии Гиббса. Если G уменьшается в процессе взаимодействия исходных веществ, то самопроизвольной является прямая реакция, если G увеличивается, то обратная.

Существование самопроизвольных эндотермических реакций подтверждает важную роль G . В таких реакциях H возрастает, система переходит в состояние с большей энтальпией и $dH > 0$. Так как реакция идет спонтанно, должно выполняться условие $dG < 0$ несмотря на то, что $dH > 0$; отсюда следует, что энтропия системы увеличивается, причем произведение TdS должно быть положительной величиной, превосходящей dH по абсолютной величине в соотношении $dG = dH - TdS$. Таким образом, движущей силой эндотермических процессов является увеличение энтропии системы, и это увеличение оказывается большим, чем убыль энтропии внешней среды из-за оттока теплоты в систему ($dS_{\text{окр}} = -dH/T$ при постоянном давлении).

д) Максимальная полезная работа

Интерпретация ΔA как максимальной работы, объясняющая происхождение названия «свободная энергия», применима и к ΔG . В обосновании 4.3 показано, что при постоянных температуре и давлении максимальная работа, отличная от работы расширения (назовем ее дополнительной или полезной работой), $w_{\text{доп, max}}$ численно равна изменению энергии Гиббса:

$$dw_{\text{доп, max}} = dG. \quad (4.37)$$

Соответствующее выражение для конечных изменений состояния системы имеет вид

$$w_{\text{доп, max}} = \Delta G. \quad (4.38)$$

Эта формула особенно полезна при оценке электрической работы, которая может быть произведена в топливном элементе или электрохимической ячейке; в дальнейшем мы приведем многочисленные примеры ее использования.

Обоснование 4.3.

Так как $H = U + pV$, в общем случае изменения состояния системы изменение энтальпии составляет

$$dH = dq + dw + d(pV).$$

Соответствующее изменение энергии Гиббса ($G = H - TS$) равно

$$dG = dH - TdS - SdT = dq + dw + d(pV) - TdS - SdT.$$

При изотермических процессах

$$dG = dq + dw + d(pV) - TdS.$$

Когда изменение происходит обратимо, $dw = dw_{обр}$ и $dq = dq_{обр} = TdS$, поэтому

$$dG = TdS + dw_{обр} + d(pV) - TdS = dw_{обр} + d(pV).$$

Работа складывается из работы расширения, которая для обратимых процессов составляет $-pdV$, и других возможных видов работ (например, электрической работы по переносу электронов в цепи или подъема столба жидкости); все эти виды работ обозначим $dw_{доп}$. С учетом того, что $d(pV) = pdV + Vdp$, получаем

$$dG = (-pdV + dw_{доп,обр}) + pdV + Vdp = dw_{доп,обр} + Vdp.$$

Если изменения происходят при постоянном давлении (как и при постоянной температуре), последнее слагаемое пропадает и $dG = dw_{доп,обр}$. Следовательно, при фиксированных температуре и давлении $dw_{доп,обр} = dG$. Поскольку процесс происходит обратимо, совершаемая работа должна иметь максимальное значение, откуда следует уравнение (4.37).

Пример 4.6. Расчет максимальной полезной работы химической реакции.

Какое количество энергии для поддержания мышечной и нервной деятельности организма можно получить при сгорании 1.00 моля глюкозы при стандартных условиях и температуре 37 °С (температура крови)? Стандартная энтропия реакции $+182.4 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Методика решения. Максимальная полезная работа, совершаемая при протекании химической реакции, равна изменению стандартной энергии Гиббса реакции ($\Delta_r G^\ominus$, эта величина подробно обсуждается ниже). Чтобы рассчитать эту величину, пренебрежем температурной зависимостью энтальпии реакции, воспользуемся значением $\Delta_r H^\ominus$ из табл. 2.5, и подставим численные значения в формулу $\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus$.

Ответ. Так как стандартная энтальпия реакции равна $-2808 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, стандартная энергия Гиббса реакции составляет

$$\Delta_r G^\ominus = -2808 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} - (310 \text{ К}) \times (182.4 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}) = -2864 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Следовательно, $w_{доп,макс} = -2864 \text{ кДж}$ для реакции окисления 1 моля глюкозы, и при использовании этой реакции можно получить до 2864 кДж полезной работы.

Примечание. Человеку массой 70 кг требуется совершить работу в 2.1 кДж, чтобы подняться вверх по вертикальной стене на высоту 3.0 м; следовательно, для компенсации энергетических затрат ему необходимо, как минимум, 0.13 г глюкозы (практически, гораздо больше).

Упражнение 4.8. Какую максимальную полезную работу можно получить при сгорании 1.00 моля CH_4 (газ) при стандартных условиях и 298 К? Энтропия реакции $\Delta_r S^\ominus = -243 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Таблица 4.4. Стандартные энергии Гиббса образования при 298 К^{а)}

	$\Delta_f G^\ominus / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1})$
Алмаз С(тв.)	+2.9
Бензол С ₆ Н ₆ (ж.)	+124.3
Метан СН ₄ (газ)	-50.7
Двуокись углерода СО ₂ (газ)	-394.4
Вода Н ₂ О(ж.)	-237.1
Аммиак NH ₃ (газ)	-16.5
Хлорид натрия Na(Cl)(тв.)	-384.1

^{а)} Дополнительные данные приведены в приложении 3 (ч. 3).

4.6. Стандартная мольная энергия Гиббса

Объединив стандартные энтропию и энтальпию реакции, можно рассчитать значение стандартной энергии Гиббса реакции $\Delta_r G^\ominus$:

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus. \quad [4.39]$$

Стандартная энергия Гиббса реакции равна разности стандартных мольных энергий Гиббса продуктов и исходных веществ, находящихся в стандартном состоянии при температуре реакции. Как и в случае стандартной энтальпии реакции, целесообразно ввести понятие **стандартной энергии Гиббса образования** $\Delta_f G^\ominus$ (или «стандартной энергии Гиббса реакции») как стандартной энергии Гиббса реакции образования соединения из соответствующих простых веществ, находящихся в стандартном состоянии. Стандартное состояние индивидуального вещества определено в разд. 2.7. Стандартные энергии Гиббса образования простых веществ в их стандартных состояниях равны нулю, так как в этом случае образование представляет собой «нулевую реакцию». Значения $\Delta_f G^\ominus$ некоторых соединений приведены в табл. 4.4. Комбинируя стандартные энергии Гиббса образования участников реакции, можно рассчитать стандартную энергию Гиббса изучаемой реакции:

$$\Delta_r G^\ominus = \sum_{\text{продукты}} \nu \Delta_f G^\ominus - \sum_{\text{реагенты}} \nu \Delta_f G^\ominus. \quad (4.40)$$

Здесь каждое слагаемое умножается на соответствующий стехиометрический коэффициент в уравнении реакции.

Пояснение 4.4.

Рассчитаем стандартную энергию Гиббса реакции $\text{CO}(\text{газ}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{газ}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{газ})$ при 25 °С:

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\ominus &= \Delta_f G^\ominus(\text{CO}_2, \text{газ}) - \{ \Delta_f G^\ominus(\text{CO}, \text{газ}) + \frac{1}{2} \Delta_f G^\ominus(\text{O}_2, \text{газ}) \} \\ &= -394.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} - \{ (-137.2) + \frac{1}{2}(0) \} \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \\ &= -257.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Упражнение 4.9. Рассчитайте стандартную энергию Гиббса реакции окисления $\text{CH}_4(\text{газ})$ при 298 К.

$$[-818 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}]$$

Калориметрия (прямые измерения ΔH , расчет S по результатам измерений теплоемкости) — один из возможных, но не единственный, метод определения значений энергий Гиббса. Их можно также получить, измеряя активности компонентов в равновесной смеси (гл. 9) или из электрохимических экспериментов (гл. 10). Нужные величины можно также рассчитать из спектроскопических данных (гл. 20). Набор термодинамических функций, аналогичный приведенному в табл. 2.5 и 2.6 приложения 3 (ч. 3), и представленные в следующей главе формулы и приемы позволяют делать практически значимые заключения о химических реакциях и процессах.

Перечень основных понятий

- направление самопроизвольного процесса — направление процесса, для осуществления которого не требуется совершения работы
- формулировка второго закона термодинамики, данная Кельвином: не существует циклического процесса, единственным результатом которого было бы получение теплоты от нагревателя и полное превращение ее в работу

Направление самопроизвольных процессов

4.1 Рассеяние энергии

- спонтанность и увеличение беспорядка
- стремление к беспорядку как движущая сила процесса

4.2 Энтропия

- второй закон термодинамики: при протекании самопроизвольного процесса энтропия изолированной системы возрастает, $\Delta S_{\text{сум}} > 0$
- термодинамическое определение энтропии: $dS = \frac{dq_{\text{обп}}}{T}$
- изменение энтропии внешней среды: $\Delta S_{\text{окр}} = \frac{q_{\text{окр}}}{T_{\text{окр}}}$
- изменение энтропии при адиабатическом процессе: $\Delta S_{\text{окр}} = 0$
- цикл Карно — цикл, составленный из чередующихся обратимых изотермических и адиабатических расширений и сжатий
- эффективность тепловой машины $\varepsilon = \frac{|w|}{q_1}$
- КПД цикла Карно $\varepsilon_{\text{обп}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$
- доказательством того, что энтропия является функцией состояния, служит результат $\oint \frac{dq_{\text{обп}}}{T} = 0$

- термодинамическая шкала температур $T = (1 - \varepsilon)T_1$
- шкала Кельвина — термодинамическая шкала температур, в которой тройная точка воды совпадает с 273.16 К
- неравенство Клаузиуса $dS \geq \frac{dq}{T}$

4.3 Изменение энтропии при некоторых процессах

- нормальная температура фазового перехода T_{trs} — температура, при которой две фазы находятся в равновесии при 1 атм
- энтропия фазового перехода при температуре фазового превращения

$$\Delta_{\text{trs}}S = \frac{\Delta_{\text{trs}}H}{T_{\text{trs}}}$$

- правило Трутона: многие неполярные жидкости имеют приблизительно одинаковые стандартные энтропии испарения (около $85 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$)
- изменение энтропии при изотермическом расширении идеального газа

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

- изменение энтропии при изменении температуры, $S(T_f) = S(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p dT}{T}$

- расчет энтропии как площади под кривой зависимости $\frac{C_p}{T}$ от T

- экстраполяция по Дебаю: $C_p = aT^3$ при $T \rightarrow 0$

4.4 Третий закон термодинамики

- тепловая теорема Нернста: вблизи абсолютного нуля все физические и химические превращения не сопровождаются изменением энтропии, т. е. $\Delta S \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$, если все вещества идеально упорядочены

- третий закон термодинамики: энтропия всех идеальных кристаллических веществ равна нулю при $T = 0$

- энтропия по третьему закону — энтропия, рассчитанная относительно $S(0) = 0$

- стандартная энтропия реакции $\Delta_r S^\ominus = \sum_{\text{продукты}} \nu S_m^\ominus - \sum_{\text{реагенты}} \nu S_m^\ominus$

Описание состояния системы

4.5 Энергии Гельмгольца и Гиббса

- критерии самопроизвольного протекания процесса: $dS_{U,V} \geq 0$ и $dU_{S,V} \leq 0$

- энергия Гельмгольца $A = U - TS$

- энергия Гиббса $G = H - TS$

- критерии самопроизвольного протекания процесса: $dA_{T,V} \leq 0$ и $dG_{T,p} \leq 0$

- критерий равновесия при постоянных температуре и объеме: $dA_{T,V} = 0$

- максимальная работа и энергия Гельмгольца: $w_{\text{max}} = \Delta A$

- критерий равновесия при постоянных температуре и давлении: $dG_{T,p} = 0$

- максимальная полезная работа и энергия Гиббса: $w_{\text{доп,max}} = \Delta G$

4.6 Стандартная мольная энергия Гиббса

- стандартная энергия Гиббса реакции $\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus = \sum_{\text{продукты}} \nu \Delta G_m^\ominus - \sum_{\text{реагенты}} \nu \Delta G_m^\ominus$
- стандартная энергия Гиббса образования ($\Delta_f G^\ominus$) — стандартная энергия Гиббса реакции образования соединения из простых веществ в их стандартных состояниях
- выражение $\Delta_r G^\ominus$ через $\Delta_f G^\ominus$: $\Delta_r G^\ominus = \sum_{\text{продукты}} \nu \Delta_f G^\ominus - \sum_{\text{реагенты}} \nu \Delta_f G^\ominus$

Дополнительная литература

Статьи общего характера

- M. Barón, With Clausius from energy to entropy. *J. Chem. Educ.* **66**, 1001 (1989).
- N. C. Craig, Entropy analyses of four familiar processes. *J. Chem. Educ.* **65**, 760 (1988).
- N. C. Craig, Entropy diagrams. *J. Chem. Educ.* **73**, 710 (1996).
- W. H. Cropper, Walther Nernst and the last law. *J. Chem. Educ.*, **64**, 3 (1987).
- P. Djurdjević and I. Gutman, A simple method for showing that entropy is a function of state. *J. Chem. Educ.* **65**, 399 (1988).
- H. Fröhlich, On the entropy change of surroundings of finite and infinite size. *J. Chem. Educ.* **73**, 716, (1996).
- D. F. R. Gilson, Order and disorder and entropies of fusion. *J. Chem. Educ.* **69**, 23 (1992).
- L. Glasser, Order, chaos, and all that! *J. Chem. Educ.* **66**, 997 (1989).
- H. B. Hollinger and M. J. Zenzen, Thermodynamic irreversibility: 1. What is it? *J. Chem. Educ.* **68**, 31 (1991).
- F. L. Lambert, Shuffled cards, messy desks, and disorderly dorm rooms — examples of entropy increase? Nonsense! *J. Chem. Educ.*, **76**, 1385 (1999).
- E. F. Meyer, The Carnot cycle revisited. *J. Chem. Educ.* **65**, 873 (1988).
- P. G. Nelson, Derivation of the Second Law of thermodynamics from Boltzmann's distribution law. *J. Chem. Educ.* **65**, 390 (1988).
- R. S. Ochs, Thermodynamics and spontaneity. *J. Chem. Educ.* **73**, 952 (1996).
- K. Seidman and T. R. Michalik, The efficiency of reversible heat engines: The possible misinterpretation of a corollary to Carnot's theorem. *J. Chem. Educ.* **68**, 208 (1991).
- J. Waser and V. Schomaker, A note on thermodynamic inequalities. *J. Chem. Educ.* **65**, 393 (1988).

Учебники и справочные издания

- P. W. Atkins, *The second law*. Scientific American Books, New York (1984).
- K. E. Bett, J. S. Rowlinson, and G. Saville, *Thermodynamics for chemical engineers*. MIT Press, Cambridge (1975).
- Дж. Б. Фен, *Машины, энергия и энтропия*. Пер. с англ. М., Мир (1986).

- J. Harte, *Consider a spherical cow: a course in environmental problem solving*. University Science Books, Sausalito (1988).
- D. R. Gaskell, *Introduction to the thermodynamics of materials*. Taylor and Francis, London (1995).
- И. Пригожин, Д. Кондепуди, *Современная термодинамика: от тепловых машин до диссипативных структур*. Пер. с англ. М., Мир (2002).
- H.-G. Lee, *Chemical thermodynamics for metals and materials*. Imperial College Press, London (1999).
- J. M. Smith and H.C. Van Ness, *Introduction to chemical engineering thermodynamics*. McGraw-Hill, New York (1987).

Упражнения

Вопросы

- 4.1а В процессе жизнедеятельности требуется организация очень большого количества молекул в биологических клетках. Не противоречит ли развитие живых организмов второму закону термодинамики? Обоснуйте свои выводы и приведите веские аргументы в их поддержку.
- 4.1б Докажите справедливость правила Трютонна.
- 4.2а Объясните различие между тепловым двигателем, холодильником и тепловым насосом.
- 4.2б Представьте себе, что вы получили неожиданное предложение от изобретателя, который ищет инвесторов для своего последнего проекта. Суть его предложения сводится к следующему: разработана машина, которая использует теплоту, извлекаемую из земных недр с помощью теплового насоса, для нагревания воды в системе парового отопления и обеспечения работы этих насосов. Этот процесс кажется очень выгодным, так как после первоначальных затрат на отбор некоторого количества энергии от земной коры больше не требуется никакого топлива для поддержания установки в рабочем состоянии. Заинтересует ли вас эта идея? Обоснуйте вашу точку зрения и представьте аргументы в ее пользу.
- 4.3а Для установления критериев самопроизвольности процесса были использованы следующие выражения: $\Delta S_{\text{сум}} > 0$, $dS_{U,V} > 0$, $dU_{S,V} < 0$, $dA_{T,V} < 0$, $dG_{T,p} < 0$. Обсудите происхождение, смысл и условия применения каждого критерия.
- 4.3б Для установления критериев равновесия были использованы следующие выражения: $dA_{T,V} = 0$ и $dG_{T,p} = 0$. Обсудите происхождение, смысл и условия применения каждого критерия.

Задачи

Если не оговорено иное, считайте все газы идеальными и температуру равной 298.15 К.

- 4.4а Рассчитайте изменение энтропии при обратимой изотермической передаче 25 кДж энергии в форме теплоты большому куску железа при (а) 0°C , (б) 100°C .
- 4.4б Рассчитайте изменение энтропии, если 50 кДж энергии обратимо и изотермически передаются в форме теплоты большому куску меди при (а) 0°C , (б) 70°C .

- 4.5a** Рассчитайте молярную энтропию неона при 500 К, если при 298 К и том же объеме она равна $146.22 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.
- 4.5б** Рассчитайте молярную энтропию аргона при 250 К, если при 298 К и том же объеме она равна $154.84 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.
- 4.6a** 1.00 моль одноатомного идеального газа ($C_{V,m} = \frac{3}{2}R$) нагревается от 100 до 300 °С при постоянном давлении. Рассчитайте ΔS системы.
- 4.6б** 1.00 моль двухатомного идеального газа ($C_{V,m} = \frac{5}{2}R$) нагревается от 0 до 100 °С при постоянном давлении. Рассчитайте ΔS системы.
- 4.7a** Рассчитайте ΔS системы, содержащей 3.00 моля одноатомного идеального газа ($C_{p,m} = \frac{5}{2}R$), при одновременном увеличении температуры и давления от 25 °С и 1.00 атм до 125 °С и 5.00 атм. Как вы объясните знак ΔS ?
- 4.7б** Рассчитайте ΔS системы, содержащей 2.00 моля двухатомного идеального газа ($C_{p,m} = \frac{7}{2}R$), при одновременном увеличении температуры и давления от 25 °С и 1.50 атм до 135 °С и 7.00 атм. Как вы объясните знак ΔS ?
- 4.8a** 3.00 моля двухатомного идеального газа при 200 К подвергли обратимому адиабатическому сжатию до достижения температуры 250 К. Полагая, что $C_{V,m} = 27.5 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, рассчитайте q , w , ΔU , ΔH и ΔS .
- 4.8б** 2.00 моля двухатомного идеального газа при 250 К подвергли обратимому адиабатическому сжатию до достижения температуры 300 К. Полагая, что $C_{V,m} = 27.5 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, рассчитайте q , w , ΔU , ΔH и ΔS .
- 4.9a** Рассчитайте увеличение энтропии 1.00 моля одноатомного идеального газа ($C_{p,m} = \frac{5}{2}R$) при нагревании от 300 до 600 К и одновременном расширении от 30.0 до 50.0 л.
- 4.9б** Рассчитайте увеличение энтропии при нагревании 3.50 молей одноатомного идеального газа ($C_{p,m} = \frac{5}{2}R$) от 250 до 700 К и одновременном расширении от 20.0 до 60.0 л.
- 4.10a** В ходе некоторого процесса система получила 1.00 кДж теплоты при 500 К. При этом энтропия системы изменилась на $+2.41 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$. Можно ли считать этот процесс термодинамически обратимым? Ответ обоснуйте.
- 4.10б** В ходе некоторого процесса система получила 1.50 кДж теплоты при 350 К. При этом энтропия системы изменилась на $+5.51 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$. Можно ли считать этот процесс термодинамически обратимым? Ответ обоснуйте.
- 4.11a** Алюминиевый брусок массой 1.75 кг охлаждается при постоянном давлении от 300 до 265 К. Рассчитайте (а) энергию, которая должна передаваться в форме теплоты, (б) изменение энтропии образца.
- 4.11б** Медный брусок массой 2.75 кг охлаждается при постоянном давлении от 330 до 275 К. Рассчитайте (а) энергию, которая должна передаваться в форме теплоты, (б) изменение энтропии образца.
- 4.12a** 25 г газообразного метана при 250 К и 18.5 атм расширяются изотермически до достижения давления 2.5 атм. Рассчитайте изменение энтропии газа.
- 4.12б** 35 г азота при 230 К и 21.1 атм расширяются изотермически до достижения давления 4.3 атм. Рассчитайте изменение энтропии газа.
- 4.13a** Идеальный газ, первоначально занимавший объем 15.0 л при 250 К и 1.00 атм, подвергли изотермическому сжатию. До какого объема следует сжать газ, чтобы его энтропия уменьшилась на $5.0 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$?
- 4.13б** Идеальный газ, первоначально занимавший объем 11.0 л при 270 К и 1.20 атм, подвергли изотермическому сжатию. До какого объема следует сжать газ, чтобы его энтропия уменьшилась на $3.0 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$?

- 4.14а Рассчитайте изменение энтропии при смешении в изолированном сосуде 50 г воды, нагретой до 80 °С, со 100 г воды при температуре 10 °С. Примите, что $C_{p,m} = 75.5 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.
- 4.14б Рассчитайте изменение энтропии при смешении в изолированном сосуде 25 г этанола, нагретого до 50 °С, с 70 г этанола при температуре 10 °С. Примите, что $C_{p,m} = 111.5 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.
- 4.15а Рассчитайте ΔH и $\Delta S_{\text{сум}}$ процесса, в ходе которого два куска меди, каждый массой 10.0 кг, имеющие температуры 100 и 0 °С, приводят в соприкосновение друг с другом в изолированном сосуде. Теплоемкость меди в рассматриваемом температурном интервале можно считать постоянной и равной $0.385 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$.
- 4.15б Рассчитайте ΔH и $\Delta S_{\text{сум}}$ процесса, в ходе которого два куска железа (масса каждого 1 кг), имеющие температуры 200 и 25 °С, приводят в соприкосновение друг с другом в изолированном сосуде. Теплоемкость железа в рассматриваемом температурном интервале можно считать постоянной и равной $0.449 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$.
- 4.16а 2.0 моля CO_2 (газ), находящиеся при 25 °С и 10 атм в цилиндре с площадью поперечного сечения 10.0 см^2 , расширяются адиабатически против постоянного внешнего давления 1.0 атм, так что поршень сдвигается на 20 см. Рассматривая диоксид углерода как идеальный газ, теплоемкость которого равна $C_{V,m} = 28.8 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, рассчитайте (а) q , (б) w , (в) ΔU , (г) ΔT , (д) ΔS .
- 4.16б 1.5 моля CO_2 (газ), находящиеся при 15 °С и 9 атм в цилиндре с площадью поперечного сечения 100.0 см^2 , расширяются адиабатически против постоянного внешнего давления 1.5 атм, так что поршень выдвигается на 15 см. Полагая, что диоксид углерода можно рассматривать как идеальный газ, теплоемкость которого равна $C_{V,m} = 28.8 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, рассчитайте (а) q , (б) w , (в) ΔU , (г) ΔT , (д) ΔS .
- 4.17а Энтальпия испарения хлороформа (CHCl_3) равна $29.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ в нормальной точке кипения (334.88 К). Рассчитайте (а) энтропию испарения при этой температуре, (б) изменение энтропии окружения.
- 4.17б Энтальпия испарения метанола равна $35.27 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ в нормальной точке кипения (64.1 °С). Рассчитайте (а) энтропию испарения при этой температуре, (б) изменение энтропии окружения.
- 4.18а Рассчитайте стандартные энтропии реакций при 298 К:
(а) $2 \text{CH}_3\text{CHO}(\text{газ}) + \text{O}_2(\text{газ}) \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{COOH}(\text{ж.})$
(б) $2 \text{AgCl}(\text{тв.}) + \text{Br}_2(\text{ж.}) \rightarrow 2 \text{AgBr}(\text{тв.}) + \text{Cl}_2(\text{газ})$
(в) $\text{Hg}(\text{ж.}) + \text{Cl}_2(\text{газ}) \rightarrow \text{HgCl}_2(\text{тв.})$
- 4.18б Рассчитайте стандартные энтропии реакций при 298 К:
(а) $\text{Zn}(\text{тв.}) + \text{Cu}^{2+}(\text{водн.}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{водн.}) + \text{Cu}(\text{тв.})$
(б) $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{тв.}) + 12 \text{O}_2(\text{газ}) \rightarrow 12 \text{CO}_2(\text{газ}) + 11 \text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$
- 4.19а Используя энтропии реакций, рассчитанные в упражнении 4.18а, и энтальпии этих реакций, рассчитайте значения стандартных энергий Гиббса соответствующих реакций при 298 К.
- 4.19б Используя энтропии реакций, рассчитанные в упражнении 4.18б, и энтальпии этих реакций, рассчитайте значения стандартных энергий Гиббса соответствующих реакций при 298 К.
- 4.20а Используя стандартные энергии Гиббса образования, рассчитайте стандартные энергии Гиббса реакций, приведенных в упражнении 4.18а ($T=298 \text{ К}$).

- 4.206** Используя стандартные энергии Гиббса образования, рассчитайте стандартные энергии Гиббса реакций, приведенных в упражнении 4.186 ($T=298\text{ K}$).
- 4.21a** Рассчитайте стандартную энергию Гиббса реакции $4\text{HCl(газ)} + \text{O}_2\text{(газ)} \rightarrow 2\text{Cl}_2\text{(газ)} + 2\text{H}_2\text{O(ж.)}$ при 298 K, используя стандартные энтропии и энтальпии образования, приведенные в табл. 2.6 приложения 3 (ч. 3).
- 4.21б** Рассчитайте стандартную энергию Гиббса реакции $\text{CO(газ)} + \text{CH}_3\text{OH(ж.)} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH(ж.)}$ при 298 K, используя стандартные энтропии и энтальпии образования, приведенные в табл. 2.5 и 2.6 приложения 3 (ч. 3).
- 4.22a** Стандартная энтальпия сгорания твердого фенола ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) равна $-3054\text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 298 K, а стандартная мольная энтропия этой реакции при той же температуре равна $144.0\text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитайте стандартную энергию Гиббса образования фенола при 298 K.
- 4.22б** Стандартная энтальпия сгорания твердой мочевины ($\text{CO(NH}_2)_2$) равна $-632\text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 298 K, а стандартная мольная энтропия этой реакции при той же температуре равна $104.60\text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитайте стандартную энергию Гиббса образования мочевины при 298 K.
- 4.23a** Рассчитайте изменение энтропии системы, окружения и полное изменение энтропии при удвоении объема 14 г азота, находящегося при 298 K и 1.00 бар, при (а) изотермическом обратимом расширении, (б) изотермическом необратимом расширении против внешнего давления $p_{\text{ex}} = 0$, (в) адиабатическом обратимом расширении.
- 4.23б** Рассчитайте изменение энтропии системы, окружения и полное изменение энтропии при расширении 21 г аргона, находящегося при 298 K и 1.50 бар, от 1.20 до 4.60 л в ходе (а) изотермического обратимого процесса, (б) изотермического необратимого процесса против внешнего давления $p_{\text{ex}} = 0$, (в) адиабатического обратимого процесса.
- 4.24a** Рассчитайте изменение энтропии одноатомного идеального газа при сжатии его до половинного объема и одновременном нагревании до удвоенной начальной температуры.
- 4.24б** Рассчитайте изменение энтропии двухатомного идеального газа при сжатии его до 1/3 первоначального объема и одновременном нагревании до утроенной начальной температуры.
- 4.25a** Рассчитайте максимальную полезную работу, которую можно получить в топливном элементе в результате реакции сгорания метана при 298 K.
- 4.25б** Рассчитайте максимальную полезную работу, которую можно получить в топливном элементе в результате реакции сгорания пропана при 298 K.
- 4.26a** (а) Рассчитайте коэффициент полезного действия простейшей паровой машины, рабочим телом которой является пар, охлаждающийся от 100 до 60 °C. (б) Повторите расчет для современной паровой турбины, которая работает на паре, нагретом до 300 °C и охлаждающемся до 80 °C.
- 4.26б** Некоторая тепловая машина работает между 1000 и 500 K. (а) Какова максимальная эффективность такой машины? (б) Рассчитайте максимальную работу, которую можно получить на каждый 1.0 кДж теплоты, полученный от нагревателя. (в) Какое количество теплоты передается холодильнику в обратимом процессе из каждого 1.0 кДж теплоты, полученного от нагревателя?

Задания¹⁾

Если не оговорено иное, считайте все газы идеальными и температуру равной 298.15 К.

Расчетные задачи

- 4.1 Рассчитайте разность значений мольных энтропий (а) воды и льда при -5°C , (б) воды и пара при 95°C и 1.00 атм. Разности мольных теплоемкостей при плавлении и испарении равны $37.3 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $-41.9 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно. Обратите внимание на различие в изменениях энтропии вещества, окружения и всей системы и обсудите направление самопроизвольных процессов при обеих температурах.
- 4.2 Теплоемкость хлороформа (трихлорметана, CHCl_3) в интервале от 240 К до 330 К описывается уравнением $C_{p,m}/(\text{Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}) = 91.47 + 7.5 \times 10^{-2}(T/\text{K})$. Рассчитайте изменение энтропии 1.00 моля CHCl_3 при нагревании его от 273 до 300 К.
- 4.3 Брусок меди массой 2.00 кг ($C_{p,m} = 0.385 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$) при температуре 0°C поместили в изолированный сосуд, в котором находится 1.00 моль H_2O (газ), нагретый до 100°C при 1.00 атм. (а) Если предположить, что весь пар конденсируется в жидкость, рассчитайте конечную температуру системы, количество теплоты, отданное водой, изменения энтропии воды, меди и суммарное изменение энтропии системы? (б) В действительности всегда в равновесии с водой находится некоторое количество пара. Исходя из давления пара воды при температуре, полученной в случае (а), и считая теплоемкости воды и пара постоянными и равными значениям C_p при этой температуре, получите уточненные значения конечной температуры, отданной теплоты и различных энтропий. (Подсказка. Вам понадобится сделать некоторые допущения.)
- 4.4 Рассмотрим идеальный газ, помещенный в цилиндрический сосуд, разделенный на две части А и В двигающимся без трения адиабатическим поршнем. Пусть все изменения в В носят изотермический характер, т. е. часть В окружена термостатом, поддерживающим температуру постоянной. В каждой части сосуда находится по 2.00 моля газа. Первоначально $T_A = T_B = 300 \text{ K}$, $V_A = V_B = 2.00 \text{ л}$. К части А подведено некоторое количество теплоты, в результате чего поршень обратимо перемещается вправо, так что конечный объем В становится равным 1.00 л. Рассчитайте (а) ΔS_A и ΔS_B , (б) ΔA_A и ΔA_B , (в) ΔG_A и ΔG_B , (г) ΔS всей системы и окружения. Если нет возможности получить численные значения, укажите, будут ли эти величины положительными, отрицательными или нулевыми, либо то, что имеющейся информации недостаточно для их определения. (Примите, что $C_{V,m} = 20 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.)
- 4.5 Рабочим веществом в цикле Карно является 1.00 моль одноатомного газа, первоначально находящийся при 10.0 атм и 600 К. Сначала он расширяется изотермически до 1.00 атм (стадия 1), а затем — адиабатически до 300 К (стадия 2). Третья стадия представляет собой изотермическое сжатие, 4-я — адиабатическое сжатие до начального состояния. Определите значения q , w , ΔU , ΔH , ΔS , $\Delta S_{\text{сум}}$ и ΔG для каждой стадии и цикла в целом. Ответ приведите в виде таблицы.
- 4.6 1.00 моль идеального газа при 27°C подвергли адиабатическому расширению от начального давления 3.00 атм до конечного давления 1.00 атм. Рассчитайте

¹⁾ Задания, отмеченные знаком †, представлены Ч. Трэппом, К. Гюнта и М. Кейди.

значения q , w , ΔU , ΔH , ΔS , $\Delta S_{\text{окр}}$, $\Delta S_{\text{сум}}$, если (а) расширение происходило обратимо, (б) против постоянного внешнего давления 1.00 атм.

- 4.7 1.00 моль идеального газа при 27 °С и 1.00 атм расширяется адиабатически: (а) обратимо до 0.50 атм, (б) против постоянного внешнего давления 0.50 атм. Рассчитайте значения q , w , ΔU , ΔH , ΔS , $\Delta S_{\text{окр}}$, $\Delta S_{\text{сум}}$ для каждого процесса. Примите, что $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$.
- 4.8 1.00 моль одноатомного идеального газа ($C_{V,m} = \frac{3}{2}R$), первоначально находившийся при 298 К и занимавший объем 10 л, расширяется до конечного объема 20 л при неизменной температуре окружения 298 К. Рассчитайте ΔS , $\Delta S_{\text{окр}}$, ΔH , ΔT , ΔA , ΔG на каждой стадии процесса, если расширение происходило (а) изотермически и обратимо, (б) изотермически против постоянного внешнего давления 0.50 атм, (в) адиабатически против постоянного внешнего давления 0.50 атм. Если имеющиеся данные не позволяют получить численный ответ, напишите +, – или ?.
- 4.9 Стандартная мольная энтропия NH_3 (газ) равна 192.45 Дж · К⁻¹ · моль⁻¹ при 298 К, а теплоемкость описывается уравнением (2.30), параметры которого приведены в табл. 2.2 приложения 3 (ч. 3). Рассчитайте стандартную мольную энтропию при (а) 100 °С и (б) 500 °С.
- 4.10 При 293 К брусок меди массой 500 г находится в термическом контакте с электрическим нагревателем, имеющим пренебрежимо малую массу и сопротивление 1.00 кОм. Через нагреватель в течение 15.0 с пропускают ток 1.00 А. Рассчитайте изменение энтропии меди, если ее теплоемкость равна $C_{p,m} = 24.4 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Затем опыт повторяют с бруском меди, погруженным в воду, температура которой 293 К поддерживается постоянной. Рассчитайте изменение энтропии меди и воды в этом случае.
- 4.11 Рассчитайте стандартную энергию Гельмгольца образования $\Delta_f A$ метанола CH_3OH (ж.) при 298 К, используя стандартную энергию Гиббса образования и предполагая, что H_2 и O_2 — идеальные газы.
- 4.12 Рассчитайте изменение энтропии при добавлении 200 г (а) воды при 0 °С, (б) льда при 0 °С к 200 г воды, нагретой до 90 °С. Компоненты смешиваются в изолированном сосуде.
- 4.13 Рассчитайте (а) максимальную работу и (б) максимальную полезную работу, которую можно получить при замерзании переохлажденной воды при -5 °С и 1.0 атм. Плотности воды и льда при этой температуре равны 0.999 и 0.917 г · см⁻³ соответственно.
- 4.14 Мольная теплоемкость свинца изменяется с температурой следующим образом:

T/K	10	15	20	25	30	50
$C_{p,m}/(\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1})$	2.8	7.0	10.8	14.1	16.5	21.4
T/K	70	100	150	200	250	298
$C_{p,m}/(\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1})$	23.3	24.5	25.3	25.8	26.2	26.6

Рассчитайте стандартную энтропию свинца по третьему закону при (а) 0 °С и (б) 25 °С.

- 4.15 Используя стандартные энтальпии образования, стандартные энтропии и теплоемкости, приведенные в приложении 3 (см. ч. 3), рассчитайте стандартные энтальпии и энтропии реакции $\text{CO}_2(\text{газ}) + \text{H}_2(\text{газ}) \rightarrow \text{CO}(\text{газ}) + \text{H}_2\text{O}(\text{газ})$ при 298 и 398 К. Предположите, что в указанном температурном интервале теплоемкости постоянны.

4.16 Стандартная энергия Гиббса реакции



равна +26.120 кДж · моль⁻¹ (I. R. Malcolm, L. A. K. Staveley, R. D. Worswick, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1532 (1973)). Энтальпия растворения тригидрата равна +55.000 кДж · моль⁻¹. Рассчитайте (а) стандартную мольную энтропию гексацианоферрат(II)-иона в воде и (б) стандартную энтропию реакции, если известно, что стандартные мольные энтропии твердого тригидрата и иона K⁺ в воде равны 599.7 и 102.5 Дж · К⁻¹ · моль⁻¹ соответственно.

4.17 Теплоемкость безводного гексацианоферрата(II) калия изменяется с температурой следующим образом:

T/K	C _{p,m} /(Дж · К ⁻¹ · моль ⁻¹)	T/K	C _{p,m} /(Дж · К ⁻¹ · моль ⁻¹)
10	2.09	100	179.6
20	14.43	110	192.8
30	36.44	150	237.6
40	62.55	160	247.3
50	87.03	170	256.5
60	111.0	180	265.1
70	131.4	190	273.0
80	149.4	200	280.3
90	165.3		

Рассчитайте мольную высокотемпературную составляющую энтальпии относительно ее значения при T = 0 и энтропию согласно третьему закону при указанных температурах.

4.18 Соединение 1,3,5-трихлор-2,4,6-трифторбензол является промежуточным веществом при конверсии гексахлорбензола в гексафторбензол. Теплоемкость этого соединения была измерена в широком интервале температур (R. L. Andon and J. F. Martin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 871 (1973)). Некоторые из полученных данных приведены ниже:

T/K	14.14	16.33	20.03	31.15	44.08	64.81
C _{p,m} /(Дж · К ⁻¹ · моль ⁻¹)	9.492	12.70	18.18	32.54	46.86	66.36
T/K	100.90	140.86	183.59	225.10	262.99	298.06
C _{p,m} /(Дж · К ⁻¹ · моль ⁻¹)	95.05	121.3	144.4	163.7	180.2	196.4

Рассчитайте для этого соединения мольную высокотемпературную составляющую энтальпии относительно ее значения при T = 0 и энтропию по третьему закону при указанных температурах.

4.19‡ Используя приведенные ниже данные по теплоемкости висмута (D. G. Archer, *J. Chem. Eng. Data* 40, 1015 (1995)) и величину стандартной мольной энтропии при 100 К S_m⁰ = 29.79 Дж · К⁻¹ · моль⁻¹, рассчитайте стандартную мольную энтропию этого металла при 200 К:

T/K	100	120	140	150	160	180	200
C _{p,m} /(Дж · К ⁻¹ · моль ⁻¹)	23.00	23.74	24.25	24.44	24.61	24.89	25.11

Сравните эту величину со значением, полученным в предположении постоянства теплоемкости висмута (24.44 Дж · К⁻¹ · моль⁻¹) во всем температурном интервале.

Теоретические задачи

- 4.20** Покажите, что интеграл от $dq_{обр}/T$ по циклу Карно равен нулю. Затем покажите, что величина интеграла будет отрицательной, если стадию обратимого изотермического расширения заменить на необратимое изотермическое расширение.
- 4.21** Докажите, что две обратимые адиабаты никогда не пересекаются. Для этого предположите, что в рассматриваемых условиях энергия системы является функцией только температуры. (*Подсказка.* Доказательство проведите «от противного» — предположите, что две адиабаты могут пересекаться и составьте цикл из этих адиабат и одной изотермы. Рассмотрите изменения на каждой стадии процесса и покажите, что они находятся в противоречии с формулировкой второго закона термодинамики, данной Кельвином.)
- 4.22** Представьте цикл Карно в виде диаграммы «температура — энтропия» и покажите, что площадь, ограниченная циклом, равна совершенной работе.
- 4.23** Найдите выражение, описывающее изменение энтропии в результате следующего процесса: два куска одного и того же вещества одинаковой массы, но с разными температурами — T_1 и T_2 — приведены в соприкосновение, в результате чего достигнуто состояние термического равновесия. Оцените конкретные значения изменения энтропии для двух брусков меди массой 500 г, если теплоемкость $C_{p,m} = 24.4 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, $T_1 = 500 \text{ К}$ и $T_2 = 250 \text{ К}$.
- 4.24** Состояние одного моля некоторого газообразного вещества описывается уравнением $pV_m = RT(1 + Bp)$. При 373 К газ подвергли дросселированию по Джоулю—Томсону от давления 100 атм до 1.00 атм. Считая, что $C_{p,m} = \frac{5}{2}R$, $\mu = 0.21 \text{ К} \cdot \text{атм}^{-1}$, $B = -0.525(\text{К}/T) \text{ атм}^{-1}$ и все перечисленные величины в рассматриваемом температурном интервале являются постоянными, рассчитайте ΔT и ΔS для этого газа.
- 4.25** Докажите, что температурная шкала идеального газа и термодинамическая шкала температур, базирующаяся на втором законе термодинамики, отличаются в крайнем случае лишь постоянным множителем.
- 4.26** Определения энтальпии, энергии Гиббса и энергии Гельмгольца даются в виде $g = f + yz$. Покажите, что добавление произведения yz представляет собой общий способ перехода от функции переменных x и y к функции от x и z в том смысле, что если $df = a dx - z dy$, то $dg = a dx + y dz$.
- 4.27†** Установлено, что мольная теплоемкость $\beta\text{-Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ при давлении 1 бар в интервале температур 0–30 К описывается уравнением

$$C_{p,m}(T) = a(T/\text{К})^3 \left(1 - e^{-b/T^2}\right),$$

где a и b — эмпирические постоянные ($a = 5.597 \times 10^{-4} \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-4}$, $b = 1701.8 \text{ К}^2$). В интервале температур 500–900 К мольная теплоемкость описывается уравнением

$$C_{p,m}(T)/(\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}) = 222.3716 + 0.07679042(T/\text{К}) - 3631886(T/\text{К})^{-2}.$$

Фазовые переходы ниже 900 К отсутствуют. (а) Нарисуйте графики зависимости $S_m(T)$, $H_m(T) - H_m(0)$, $G_m(T) - G_m(0)$ в интервале температур $0 \leq T \leq 30 \text{ К}$. (б) При высоких температурах теплопроводность моля атомов кристаллического вещества, согласно закону Дюлонга и Пти, равна $3R$. Как это предсказание соотносится с экспериментальными данными? (*Подсказка.* Используйте для построения графиков соответствующее программное обеспечение или электронные таблицы.)

- 4.28‡ Политропный процесс определяют как процесс, описываемый уравнением $pV^n = C$. Изобразите схематично графики политроп в координатах p – V и T – S для $n = 0, \pm 1, \gamma$ (отношение теплоемкостей) и $\pm \infty$. Для построения графиков используйте соответствующее программное обеспечение.

Применение в химической технологии и химии атмосферы

- 4.29‡ Алкильные радикалы представляют интерес как интермедиаты в процессах горения и с точки зрения содержания и превращений углеводов в окружающей атмосфере. Н. Коуэн опубликовал таблицы инкрементов для расчетов термодинамических параметров алкильных радикалов в газовой фазе (N. Cohen, *J. Phys. Chem.* **96**, 9052 (1992)). Часть таблицы приведена ниже. Используя ее, оцените стандартные молярные энтропии C_2H_5 , *втор*- C_4H_9 и *трет*- C_4H_9 . Обратите внимание, что $S_m^\ominus = S_{int}^\ominus - R \ln s$, где S_{int}^\ominus — это так называемая внутренняя молярная энтропия, рассчитываемая суммированием инкрементов, а s — число симметрии ($s = 6$ для C_2H_5 , 3^2 — для *втор*- C_4H_9 и 3^4 — для *трет*- C_4H_9).

Группа	$S_{int}^\ominus / (\text{кДж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1})$
C–(C)(H) ₃	126.8
·C–(C)(H) ₂	135.9
·C–(C) ₂ (H)	59.3
·C–(C) ₃	–29.2
C–(·C)(H) ₃	126.8
C–(·C)(C)(H) ₂	42.0

- 4.30‡ Используя энтальпии образования, приведенные в работе Сикинса и др. (P. W. Seakins, M. J. Pilling, J. T. Niiranen, D. Gutman, and L. N. Krasnoperov, *J. Phys. Chem.* **96**, 9847 (1992)) и энтропии, рассчитанные по значениям инкрементов Коуэна (N. Cohen, *J. Phys. Chem.* **96**, 9052 (1992)), рассчитайте $\Delta_r G^\ominus$ трех возможных реакций *трет*-бутильного радикала при 700 К: (а) *трет*- $C_4H_9 \rightarrow$ *втор*- C_4H_9 , (б) *трет*- $C_4H_9 \rightarrow C_3H_6 + CH_3$, (в) *трет*- $C_4H_9 \rightarrow C_2H_4 + C_2H_5$.

Частица	$\Delta_f H^\ominus / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1})$	$S_m^\ominus / (\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1})$
C_2H_5	+121.0	247.8
<i>втор</i> - C_4H_9	+67.5	336.6
<i>трет</i> - C_4H_9	+51.3	314.6

- 4.31 Предположим, что двигатель внутреннего сгорания работает на октане, энтальпия сгорания которого равна $-5512 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, и примем массу одного галлона топлива равной 3 кг. Рассчитайте, на какую максимальную высоту может подняться машина массой 1000 кг, если она израсходует 1.00 галлон данного топлива и если температуры газа внутри цилиндра и на его выходе равны 2000 и 800 °С соответственно. Пренебрегите трением.
- 4.32 В двигателе внутреннего сгорания реализован цикл *Отто*. В данном случае воздух можно рассматривать как рабочее вещество цикла и считать его идеальным газом. Цикл состоит из следующих стадий: (1) обратимое адиабатическое сжатие от А до В, (2) обратимое увеличение давления при постоянном объеме от В до С в результате сгорания небольшого количества топлива, (3) обратимое адиабатическое расширение от С до D, и (4) обратимое изохорное уменьшение давления с возвратом в состояние А. Определите изменение энтропии системы и окружения на каждой стадии цикла и получите выражение для коэффициента полезного действия (кпд) цикла, считая, что тепло поглощается на второй

стадии. Оцените КПД двигателя, если степень сжатия составляет $10 : 1$. Примите, что в состоянии А $V = 4.00$ л, $p = 1.00$ атм, $T = 300$ К, $V_A = 10V_B$, $p_C/p_B = 5$ и $C_{p,m} = \frac{7}{2}R$.

- 4.33‡** Рассмотрите тепловую машину Карно, работающую в космическом пространстве между температурами T_1 и T_2 . Единственный способ отдачи теплоты при T_2 — излучение. Мощность теплового излучения двигателя при T_2 описывается формулой Стефана—Больцмана (см. разд. 11.1). В рассматриваемом случае ее можно написать в виде $\frac{dq_2}{dt} = kAT_2^4$, где k — постоянная величина, пропорциональная константе Стефана—Больцмана. Найдите отношение T_2/T_1 , которое соответствует минимальной площади A излучателя при заданной мощности теплоотдачи и постоянной температуре T_1 .

ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ: РАСЧЕТЫ

Одно из основных приложений термодинамики — установление соотношений между физическими величинами, которые, на первый взгляд, не связаны между собой. При выводе подобных соотношений во многих случаях используется тот факт, что энергия Гиббса является функцией состояния. В этой главе будет показано, как получить выражения, описывающие зависимость энергии Гиббса от температуры и давления, и как вывести уравнения, справедливые для реальных газов. Эти уравнения в дальнейшем понадобятся нам при обсуждении влияния температуры и давления на константы равновесия.

Энергия Гиббса G — основная термодинамическая функция, и в этой главе она становится главным объектом изучения. Далее будет показано, что при фиксированных температуре и давлении изменение состояния системы происходит в направлении уменьшения G . Это значит, что равновесному состоянию отвечает минимум энергии Гиббса. Следовательно, для того чтобы оценить влияние температуры и давления на состояние равновесия (например, изменение температуры плавления при варьировании давления или изменение равновесного состава реакционной смеси при варьировании температуры), надо знать, как зависит от этих переменных энергия Гиббса G . Прежде чем ответить на этот вопрос, попробуем объединить первый и второй законы термодинамики.

Объединение первого и второго законов термодинамики

До сих пор первый и второй законы термодинамики рассматривались по отдельности. Так как оба закона описывают состояние материи, объединив их, можно более широко использовать возможности термодинамики при решении конкретных проблем.

5.1. Основное уравнение

Первый закон термодинамики записывается в виде

$$dU = dq + dw. \quad (5.1)$$

Для обратимых процессов в закрытой системе постоянного состава при отсутствии всех видов работы, кроме работы расширения,

$$dw_{\text{обр}} = -p dV, \quad dq_{\text{обр}} = T dS.$$

Второе равенство следует из определения энтропии на основе второго закона. Поэтому для обратимого процесса в закрытой системе получаем

$$dU = T dS - p dV. \quad (5.2)$$

Так как dU является полным дифференциалом, его значение не зависит от пути перехода между состояниями системы. Следовательно, независимо от того, осуществляется ли переход обратимо или необратимо, dU будет одним и тем же. Поэтому *уравнение (5.2) применимо к любым процессам — обратимым и необратимым, — происходящим в закрытой системе при наличии единственного вида работы — работы расширения*. Объединенную запись первого и второго законов термодинамики в дальнейшем будем называть **основным уравнением**.

На первый взгляд, вызывает недоумение тот факт, что основное уравнение применимо к процессам любого типа. Причина в том, что только в случае обратимых процессов $T dS$ отождествляется с dq , а $-p dV$ — с dw . Если же процесс необратим, то $T dS > dq$ (неравенство Клаузиуса) и $-p dV > dw$. При этом сумма dw и dq остается равной сумме $T dS$ и $-p dV$ при неизменном составе системы.

5.2. Свойства внутренней энергии

Согласно уравнению (5.2), внутренняя энергия закрытой системы меняется при изменении S и V ($dU \propto dS$ и $dU \propto dV$). Наличие такой пропорциональности дает основание рассматривать U как функцию S и V . Конечно, U зависит и от других переменных, например S и P или T и V , поскольку все они связаны между собой. Тем не менее из всех возможных вариантов следует отдать предпочтение зависимости $U(S, V)$.

Так как внутренняя энергия U является функцией энтропии S и объема V , *математически* бесконечно малое приращение dU можно выразить через дифференциалы dS и dV в виде

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV. \quad (5.3)$$

В этом выражении коэффициенты при дифференциалах dS и dV представляют собой тангенсы углов наклона зависимостей U от S и V соответственно. (Подробнее о дифференциалах и частных производных см. приложение 1 (ч. 3).)

Сопоставляя последнее выражение с *термодинамическим* уравнением (5.2), находим, что для систем постоянного состава

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p. \quad (5.4)$$

Первое из этих двух уравнений представляет собой термодинамическое определение температуры, как отношения изменений внутренней энергии и энтропии закрытой системы при постоянных объеме и составе. В следующих разделах дается вывод соотношений между другими величинами, характеризующими систему, и раскрываются возможности термодинамики в установлении других, не очевидных на первый взгляд соотношений.

а) Соотношения Максвелла

Предположим, что бесконечно малое изменение функции f можно записать как $df = g dx + h dy$, где g и h — функции x и y . Математический критерий того, что df является полным дифференциалом (в том смысле, что значение интеграла df не зависит от пути), записывается в виде

$$\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y. \quad (5.5)$$

Так как основное уравнение (5.2) представляет собой запись полного дифференциала внутренней энергии, коэффициенты перед dS и dV (T и $-p$) должны удовлетворять этому условию, т. е.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V. \quad (5.6)$$

Таким образом, получено соотношение между величинами, которые, на первый взгляд, не связаны между собой.

Уравнение (5.6) представляет собой одно из **соотношений Максвелла**. Оно интересно скорее с теоретической, чем с практической точки зрения, так

Таблица 5.1. Соотношения Максвелла

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

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

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

как чаще всего обе производные неудобны для сопоставления с опытными данными. Однако можно предположить, что подобные соотношения должны существовать и для других термодинамических функций, и они могут быть гораздо более полезными. Действительно, если учесть, что H , G и A также являются функциями состояния, то можно получить еще три соотношения Максвелла. Вывод этих соотношений аналогичен приведенному выше: так как H , G и A — функции состояния, для dH , dG и dA должны выполняться равенства, подобные (5.6). Четыре соотношения Максвелла даны в табл. 5.1, и они будут использованы в дальнейшем.

б) Изменение внутренней энергии при изменении объема

Термодинамический параметр

$$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T, \quad [5.7]$$

который показывает, как меняется внутренняя энергия системы при изотермическом изменении ее объема, играет важную роль при рассмотрении прикладных аспектов первого закона. В обосновании 3.3 было использовано уравнение

$$\pi_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p, \quad (5.8)$$

которое называется **термодинамическим уравнением состояния**, так как оно количественно характеризует связь между двумя переменными T и p независимо от природы вещества. Покажем, как его можно получить с помощью соотношений Максвелла.

Обоснование 5.1.

Разделим обе части уравнения (5.3) на dV , введем условие постоянства температуры и подставим в полученное выражение значения частных производных внутренней энергии по энтропии и объему из уравнений (5.4):

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

Это выражение по виду уже напоминает то, которое надо вывести. Используя соотношение Максвелла для $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$ (табл. 5.1)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V,$$

получаем уравнение (5.8).

Пример 5.1. Вывод термодинамических соотношений.

Используя только термодинамические соотношения, покажите справедливость равенства $\pi_T = 0$ для идеального газа и рассчитайте значение π_T для газа Ван-дер-Ваальса

Методика решения. По условию задачи требуется получить искомый результат, используя только основные термодинамические соотношения и уравнение состояния

и не прибегая к представлениям молекулярной теории (например, о наличии межмолекулярного взаимодействия). Как известно, для идеального газа $p = nRT/V$, и это выражение надо подставить в уравнение (5.8). Аналогично следует поступить при ответе на второй вопрос задачи, воспользовавшись приведенным в табл. 1.6 уравнением Ван-дер-Ваальса.

Ответ. Дифференцирование уравнения состояния идеального газа приводит к выражению $(\frac{\partial p}{\partial T})_V = \frac{nR}{V}$, подстановка которого в уравнение (5.8) дает искомый результат:

$$\pi_T = \frac{nRT}{V} - p = 0.$$

Уравнение состояния газа Ван-дер-Ваальса имеет вид

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2}.$$

Так как a и b не зависят от температуры, можно написать

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V - nb}.$$

Таким образом, получаем

$$\pi_T = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{nRT}{V - nb} + a \frac{n^2}{V^2} = a \frac{n^2}{V^2}.$$

Примечание. Выполненный расчет π_T показывает, что при изотермическом расширении газа Ван-дер-Ваальса его внутренняя энергия увеличивается (т. е. $(\partial U/\partial V)_T > 0$), и это увеличение связано с параметром a , который описывает взаимное притяжение частиц. Большшему мольному объему соответствуют большие средние расстояния между молекулами и, как следствие, более слабые межмолекулярные взаимодействия.

Упражнение 5.1. Рассчитайте π_T для газа, подчиняющегося вириальному уравнению состояния.

$$[\pi_T = RT^2(\partial B/\partial T)_V/V_m^2 + \dots]$$

Свойства энергии Гиббса

Тот же подход, который использовался при выводе основного уравнения для внутренней энергии U , можно применить и для нахождения зависимости энергии Гиббса $G = H - TS$ от температуры и давления.

5.3. Общий подход

При изменении состояния системы G может изменяться вследствие изменений энтальпии H , температуры T и энтропии S . Бесконечно малые изменения величин связаны между собой уравнением

$$dG = dH - T dS - S dT.$$

По определению $H = U + pV$, и полный дифференциал

$$dH = dU + p dV + V dp.$$

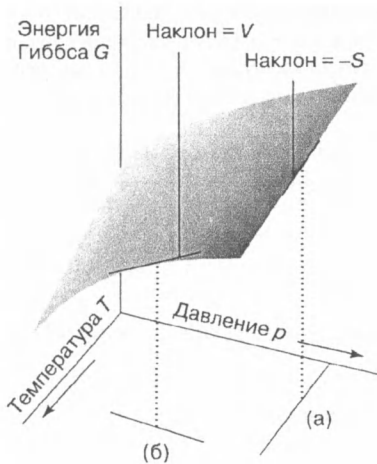


Рис. 5.1. Зависимость энергии Гиббса системы (а) от температуры при постоянном давлении, (б) от давления при постоянной температуре. В первом случае наклон равен отрицательной энтропии, во втором — объему.

Подставляя в это равенство выражение для dU из основного уравнения $dU = T dS - p dV$, получаем

$$dG = (T dS - p dV) + p dV + V dp - T dS - S dT.$$

Таким образом, для замкнутых систем неизменного состава в отсутствие всех видов работ, кроме работы расширения,

$$dG = V dp - S dT. \quad (5.9)$$

Согласно полученному уравнению, изменение G пропорционально изменениям p и T ; поэтому логично предположить, что при решении прикладных задач химической термодинамики лучше всего рассматривать G как функцию p и T . Так как давление и температура относятся к числу контролируемых в опыте термодинамических переменных, становится понятным значение энергии Гиббса для химии. Можно сказать, что эта функция объединяет в себе первый и второй законы термодинамики, адаптируя их к решению реальных проблем, встающих перед химиками.

Повторяя для dG те же выкладки, что и для dU при выводе формул (5.4), можно получить следующие соотношения:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V. \quad (5.10)$$

Эти уравнения описывают зависимость энергии Гиббса от температуры и давления (рис. 5.1). Так как S всегда положительна, G должна уменьшаться с повышением температуры при постоянном давлении и неизменном составе системы. И это уменьшение тем значительнее, чем больше энтропия системы. Следовательно, энергия Гиббса газовой фазы, мольная энтропия которой велика, более чувствительна к изменению температуры, чем G жидкости или твердого тела (рис. 5.2). Как известно, V — величина положительная, поэтому G всегда увеличивается при возрастании давления и постоянных температуре

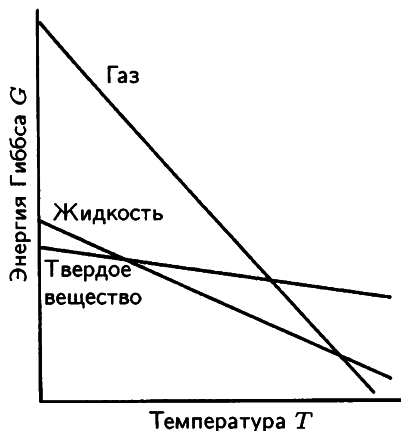


Рис. 5.2. Зависимость энергии Гиббса от температуры определяется величиной энтропии. Так как энтропия газообразной фазы вещества выше, чем энтропия жидкости, а наименьшую энтропию имеет твердая фаза, наиболее сильные изменения энергии Гиббса наблюдаются у газа, у жидкости они слабее, а у твердого вещества — еще слабее.

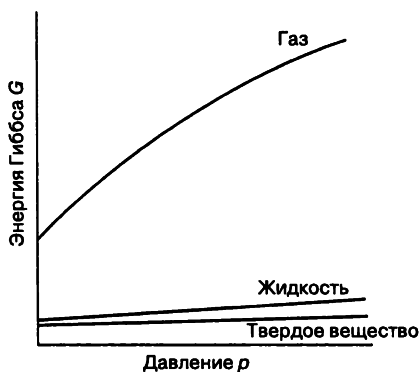


Рис. 5.3. Зависимость энергии Гиббса от давления определяется объемом образца. Так как объем газообразной фазы вещества больше, чем объем такого же количества жидкости, а объем твердой фазы еще меньше (для большинства веществ), то наиболее сильные изменения энергии Гиббса наблюдаются у газа, у жидкости они слабее, а у твердого вещества — еще слабее.

и составе. Так как мольный объем газа значительно выше, чем у жидкости и твердого вещества, G гораздо более чувствительна к изменениям давления в газовой фазе (рис. 5.3).

Пример 5.2. Расчет влияния давления на величину энергии Гиббса.

Рассчитайте изменение мольной энергии Гиббса (а) жидкой воды и (б) водяного пара при изотермическом (298 К) увеличении давления от 1.0 до 2.0 бар. Считайте пар идеальным газом, а воду — несжимаемой жидкостью.

Методика решения. В общем случае изменение мольной энергии Гиббса при постоянной температуре можно получить, интегрируя уравнение (5.9) с учетом того, что $dT = 0$:

$$G_m(p_f) - G_m(p_i) = \int_{p_i}^{p_f} V_m dp.$$

Мольный объем несжимаемой жидкости не зависит от давления, поэтому V_m можно считать постоянным. Мольный объем идеального газа меняется при изменении давления в соответствии с уравнением $V_m = RT/p$; это выражение следует внести под знак интеграла и проводить интегрирование, считая RT постоянной величиной.

Ответ. Для несжимаемой жидкости V_m имеет постоянное значение, равное $18.0 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$; поэтому

$$\begin{aligned} G_m(p_f) - G_m(p_i) &= V_m \int_{p_i}^{p_f} dp = V_m \times (p_f - p_i) \\ &= (18.0 \times 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}) \times (1.0 \times 10^5 \text{ Па}) \\ &= +1.8 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \end{aligned}$$

(так как $1 \text{ Па} \cdot \text{м}^3 = 1 \text{ Н} \cdot \text{м} = 1 \text{ Дж}$). Для идеального газа

$$\begin{aligned} G_m(p_f) - G_m(p_i) &= \int_{p_i}^{p_f} \frac{RT}{p} dp = RT \ln \frac{p_f}{p_i} \\ &= (2.48 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) \times \ln 2.0 = +1.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Примечание. Следует отметить, что G увеличивается в обоих случаях, и что для газа это увеличение почти в 1000 раз больше, чем для жидкости.

Упражнение 5.2. Рассчитайте изменение G_m льда при увеличении давления от 1.0 бар до 2.0 бар, если температура льда равна -10°C и плотность $0.917 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

[+2.0 Дж · моль⁻¹]

5.4. Зависимость энергии Гиббса от температуры

Как уже отмечалось, состав системы при достижении равновесия определяется ее энергией Гиббса. Чтобы выяснить, как состав равновесной смеси зависит от температуры, необходимо иметь сведения о температурной зависимости G .

Отправной точкой при ответе на этот вопрос может служить первое из равенств (5.10). Задаваемую им зависимость G от T можно выразить не только через энтропию, но и через энтальпию, если воспользоваться определением G , которое приводит к выражению $S = (H - G)/T$. Тогда

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = \frac{G - H}{T}. \quad (5.11)$$

Позднее будет показано, что константа равновесия связана с отношением G/T , а не с самой величиной G ¹⁾. Оказывается, что зависимость G/T от температуры проще, чем зависимость G от T . Из последнего выражения легко получить уравнение (см. обоснование 5.2)

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right)_p = -\frac{H}{T^2}, \quad (5.12a)$$

которое называется **уравнением Гиббса—Гельмгольца**. Согласно уравнению (5.12a), если известна энтальпия системы, известна также температурная зависимость G/T .

¹⁾ В разд. 9.26 показано, что константа равновесия реакции связана со стандартной энергией Гиббса реакции соотношением $\frac{\Delta_r G^\ominus}{T} = -R \ln K$.

Обоснование 5.2.

Перепишем уравнение (5.11) в виде

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

Выражение в левой части можно упростить, если учесть, что

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T}\right)\right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p + G \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{T}\right) = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T^2} = \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T} \right\}.$$

Преобразование уравнения (5.11) с учетом полученного выражение дает уравнение (5.12а). Если воспользоваться правилом дифференцирования сложной функции¹⁾, то левую часть уравнения (5.12а) можно написать в виде

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)}\right)_p \frac{d(1/T)}{dT} = \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)}\right)_p \times \left(-\frac{1}{T^2}\right).$$

Подстановка этого выражения в уравнение (5.12а) с последующим умножением обеих частей на $-T^2$ дает альтернативную форму уравнения Гиббса—Гельмгольца:

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)}\right)_p = H. \quad (5.126)$$

Практическую ценность представляет приложение уравнения Гиббса—Гельмгольца к физическим превращениям и химическим реакциям, протекающим при постоянном давлении. Так как это уравнение применимо для описания энергий Гиббса как конечного (G_f), так и начального (G_i) состояний системы, то оно должно выполняться и для их разности $\Delta G = G_f - G_i$; поэтому можно написать

$$\left(\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2}. \quad (5.13)$$

Согласно этому уравнению, если известно изменение энтальпии в ходе какого-либо процесса, можно найти температурную зависимость изменения энергии Гиббса. Как будет показано в дальнейшем, это очень важная для химии информация.

5.5. Зависимость энергии Гиббса от давления

Чтобы рассчитать энергию Гиббса системы при одном давлении по ее значению при другом давлении и той же температуре, надо проинтегрировать уравнение (5.9) при условии $dT = 0$:

$$G(p_f) = G(p_i) + \int_{p_i}^{p_f} V dp. \quad (5.14)$$

Это выражение справедливо для любого состояния вещества.

¹⁾ Если $f = f(g)$, где $g = g(t)$, то $\frac{df}{dt} = \frac{df}{dg} \frac{dg}{dt}$.

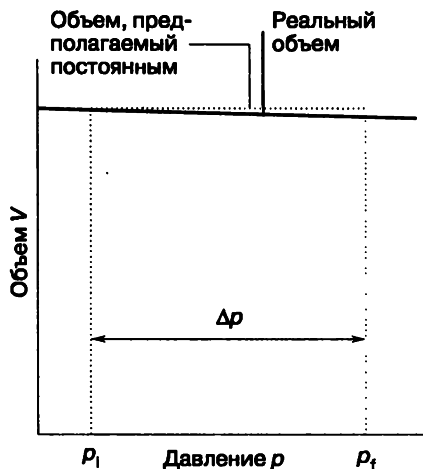


Рис. 5.4. Разность энергий Гиббса твердой и жидкой фаз при двух давлениях равна площади изображенного прямоугольника. Предполагается, что изменение объема при увеличении давления пренебрежимо мало.

а) Жидкости и твердые вещества

Объем твердой или жидкой фазы незначительно меняется при изменении давления (рис. 5.4), поэтому V можно считать постоянной величиной и вынести за знак интеграла. Тогда, для 1 моля вещества

$$G_m(p_f) = G_m(p_i) + V_m(p_f - p_i) = G_m(p_i) + V_m\Delta p, \quad (5.15)$$

где $\Delta p = p_f - p_i$. При обычных условиях произведение $V_m\Delta p$ очень мало и, так же как в примере 5.2, им можно пренебречь. Следовательно, во многих случаях допущение о независимости энергии Гиббса твердой и жидкой фазы от давления вполне приемлемо. Однако, если нас интересуют геофизические процессы, влиянием давления на величину G пренебрегать нельзя, так как давления в недрах Земли достигают гигантских значений. В этом случае изменения объема становятся заметными и при расчетах следует использовать уравнение (5.14).

Пояснение 5.1.

Предположим, что изменение объема при некотором фазовом переходе в твердом веществе $\Delta_{\text{trs}}V = +1.0 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$. Тогда при увеличении давления до 3.0 Мбар изменения энергии Гиббса при фазовом переходе в стандартных условиях $\Delta_{\text{trs}}G(1 \text{ бар})$ и при 3.0 Мбар связаны между собой соотношением

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{trs}}G(3 \text{ Мбар}) &= \Delta_{\text{trs}}G(1 \text{ бар}) + (1.0 \times 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}) \\ &\quad \times (3.0 \times 10^{11} \text{ Па} - 1.0 \times 10^5 \text{ Па}) \\ &= \Delta_{\text{trs}}G(1 \text{ бар}) + 3.0 \times 10^2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Здесь использовано равенство $1 \text{ Па} \cdot \text{м}^3 = 1 \text{ Дж}$.

Упражнение 5.3. Рассчитайте, на сколько отличаются молярные энергии Гиббса ртути, находящейся в верхней и нижней частях барометра. Плотность ртути $13.6 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, высота столбика 760 мм.

[+1.5 Дж · моль⁻¹]

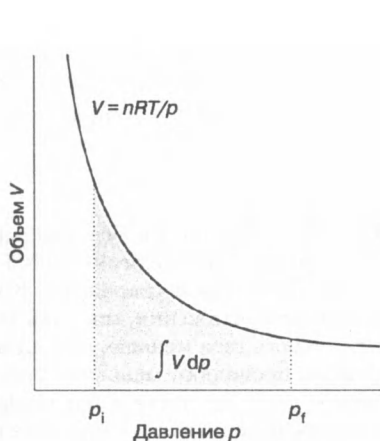


Рис. 5.5. Разность энергий Гиббса идеального газа при двух давлениях равна площади криволинейной трапеции, ограниченной изотермой идеального газа.

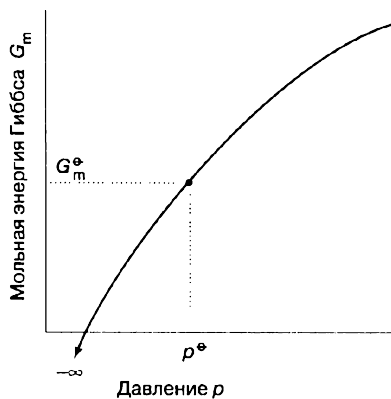


Рис. 5.6. Мольная энергия Гиббса идеального газа пропорциональна $\ln p$ (стандартное состояние достигается при p^\ominus). Обратите внимание, что при $p \rightarrow 0$ мольная энергия Гиббса стремится к минус бесконечности.

б) Газы

Мольные объемы газов весьма значительны, поэтому энергия Гиббса газа должна сильно зависеть от давления. Более того, поскольку объем газа также заметно меняется с давлением, его нельзя рассматривать как постоянную величину в уравнении (5.14) (рис. 5.5). Для идеального газа следует сделать замену $V = nRT/p$ в подынтегральном выражении и после этого провести интегрирование:

$$G(p_f) = G(p_i) + nRT \int_{p_i}^{p_f} \frac{dp}{p} = G(p_i) + nRT \ln \frac{p_f}{p_i}. \quad (5.16)^\circ$$

Согласно полученному уравнению, при увеличении давления в 10 раз при комнатной температуре энергия Гиббса увеличивается примерно на $6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Из этого уравнения также следует, что если начальное давление принять равным p^\ominus (стандартному давлению 1 бар), то энергия Гиббса идеального газа при некотором давлении p будет связана с ее стандартным значением следующим образом:

$$G(p) = G^\ominus + nRT \ln \frac{p}{p^\ominus}. \quad (5.17)^\circ$$

Логарифмическая функция, описывающая зависимость мольной энергии Гиббса от давления, представлена на рис. 5.6.

Какой бы раздел физической химии ни рассматривался, рано или поздно возникает общая проблема перехода от описания свойств идеализированных объектов к характеристике реальных процессов. При этом хотелось бы,

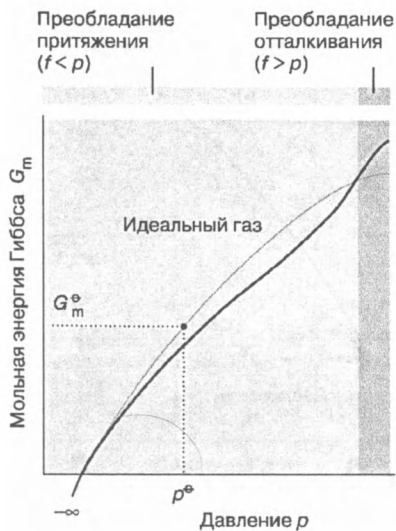


Рис. 5.7. Мольная энергия Гиббса реального газа. При $p \rightarrow 0$ мольные энергии Гиббса реального и идеального газов совпадают. Когда преобладают силы притяжения, мольная энергия Гиббса реального газа меньше, чем идеального, и молекулы проявляют меньшее стремление к удалению друг от друга. При высоких давлениях, когда преобладают силы отталкивания, мольная энергия Гиббса реального газа выше, чем идеального. В этом случае тенденция к удалению усиливается.

по возможности, сохранить формы выражений, полученных для идеальных систем. Оказывается, отклонения от идеального поведения можно выразить довольно просто. Так, зависимость мольной энергии Гиббса реального газа от давления изображается кривой, приведенной на рис. 5.7. Чтобы использовать уравнение (5.17) для аналитического описания этой кривой, надо заменить в нем истинное давление p на эффективное, называемое **фугитивностью (летучестью)** f :

$$G_m = G_m^\ominus + RT \ln \frac{f}{p^\ominus}. \quad [5.18]$$

Название «фугитивность (летучесть)» происходит от латинского слова, обозначающего «быстротечность»; летучесть измеряется в тех же единицах, что и давление. Летучесть — функция давления и температуры — определяется таким образом, чтобы точно выполнялось последнее соотношение. В последующих главах будут выведены термодинамически строгие уравнения, записанные через энергии Гиббса и, следовательно, через летучести. Например, из курса общей химии известно, что константа равновесия реакции $\text{H}_2(\text{газ}) + \text{Br}_2(\text{газ}) \rightleftharpoons 2\text{HBr}(\text{газ})$ может быть записана в виде

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

где p_J — парциальное давление J -го вещества; однако это выражение является приближенным. Аналогичное термодинамически строгое уравнение имеет вид

$$K = \frac{f_{\text{HBr}}^2}{f_{\text{H}_2} f_{\text{Br}_2}},$$

где f_J — летучесть J -го компонента.

Несмотря на то что последнее выражение точное, оно представляет практическую ценность только в том случае, если есть возможность выразить летучести через измеряемые парциальные давления. В обосновании 5.3 показано, что при записи летучести в виде

$$f = \phi p, \quad [5.19]$$

где ϕ — безразмерный коэффициент летучести, который выражается через коэффициент сжимаемости Z (разд. 1.3а):

$$\ln \phi = \int_0^p \frac{Z - 1}{p} dp. \quad (5.20)$$

Обоснование 5.3.

Уравнение (5.14) справедливо для всех газов, как идеальных, так и реальных. Записывая его для мольных величин и используя затем уравнение (5.18), получаем

$$\int_{p'}^p V_m dp = G_m - G'_m = RT \ln \frac{f}{f'}.$$

В этом выражении летучесть f соответствует давлению p , а f' соответствует p' . Если бы газ был идеальным, можно было бы написать

$$\int_{p'}^p V_{ид,m} dp = RT \ln \frac{p}{p'}.$$

Вычитая из первого уравнения второе, получаем равенство

$$\int_{p'}^p (V_m - V_{ид,m}) dp = RT \left(\ln \frac{f}{f'} - \ln \frac{p}{p'} \right),$$

которое можно преобразовать к виду

$$\ln \left(\frac{f}{p} \times \frac{p'}{f'} \right) = \frac{1}{RT} \int_{p'}^p (V_m - V_{ид,m}) dp.$$

При $p' \rightarrow 0$ газ ведет себя как идеальный и f' становится равным давлению p' . Следовательно, $p'/f' \rightarrow 1$ при $p' \rightarrow 0$. С учетом этих предельных соотношений ($p'/f' = 1$ в левой части равенства и $p' = 0$ — в правой) последнее уравнение преобразуется к виду

$$\ln \frac{f}{p} = \frac{1}{RT} \int_0^p (V_m - V_{ид,m}) dp.$$

Коэффициент летучести $\phi = f/p$, поэтому

$$\ln \phi = \frac{1}{RT} \int_0^p (V_m - V_{ид,m}) dp.$$

Для идеального газа $V_{ид,m} = RT/p$, для реального $V_m = RTZ/p$, где Z — коэффициент сжимаемости. Подставляя эти равенства в последнее выражение, получаем уравнение (5.20).

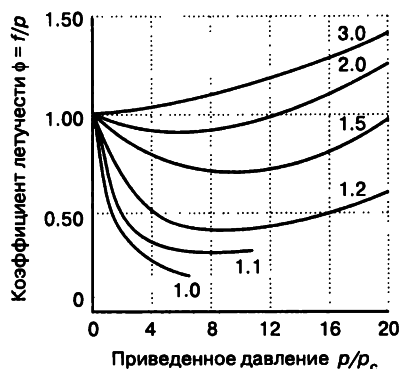
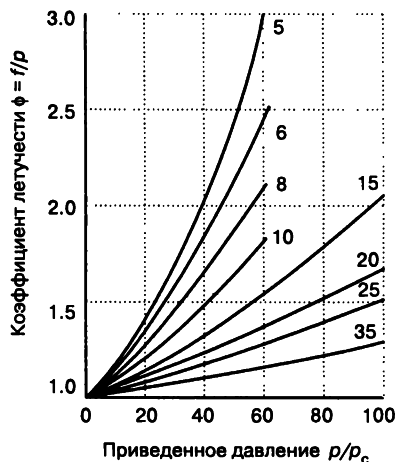


Рис. 5.8. Коэффициент летучести газа Ван-дер-Ваальса как функция приведенного давления. Цифры у кривых соответствуют значениям приведенной температуры $T_r = T/T_c$.

Согласно рис. 1.13, для большинства газов $Z < 1$ при средних давлениях, но при высоких $Z > 1$. Если $Z < 1$ во всей области интегрирования, то подынтегральное выражение в уравнении (5.20) отрицательно и $\phi < 1$. Это означает, что $f < p$ (молекулы стремятся к объединению) и мольная энергия Гиббса такого газа меньше, чем идеального. При высоких давлениях область $Z > 1$ может оказаться шире, чем область $Z < 1$. В этом случае интеграл имеет положительное значение, $\phi > 1$ и $f > p$ (преобладают силы отталкивания, и молекулы стремятся удалиться друг от друга). В этом случае мольная энергия Гиббса реального газа по сравнению с идеальным оказывается больше.

На рис. 5.8 представлены результаты расчета коэффициента летучести газа Ван-дер-Ваальса при различных приведенных давлениях и температурах (разд. 1.5). Так как критические параметры даны в табл. 1.4, этот график можно использовать для экспресс-оценки летучести многих газов. В табл. 5.2 приведены величины f для азота.

Таблица 5.2. Летучесть азота при 273 K^{a)}

$p/\text{атм}$	$f/\text{атм}$
1	0.999 55
10	9.9560
100	97.03
1000	1839

^{a)} Дополнительные данные приведены в приложении 3 (ч. 3).

Перечень основных понятий

Объединение первого и второго законов термодинамики

5.1 Основное уравнение

- основное уравнение: $dU = T dS - p dV$

5.2 Свойства внутренней энергии

- соотношения Максвелла (табл. 5.1)
- термодинамическое уравнение состояния, выражение давления через термодинамические переменные: $\pi_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$

Свойства энергии Гиббса

5.3 Общий подход

- изменение энергии Гиббса в общем виде: $dG = V dp - S dT$
- изменение энергии Гиббса при варьировании давления: $\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$
- изменение энергии Гиббса при варьировании температуры: $\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$

5.4 Зависимость энергии Гиббса от температуры

- уравнение Гиббса—Гельмгольца: $\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right)_p = -\frac{H}{T^2}$

5.5 Зависимость энергии Гиббса от давления

- для конденсированной фазы $G_m(p_f) = G_m(p_i) + V_m \Delta p$
- для идеального газа $G_m(p_f) = G_m(p_i) + nRT \ln \frac{p_f}{p_i}$
- летучесть, эффективное давление газа, $G_m = G_m^\ominus + RT \ln \frac{f}{p^\ominus}$
- коэффициент летучести $\phi = \frac{f}{p}$, $\ln \phi = \int_0^p \frac{Z-1}{p} dp$

Дополнительная литература

Статьи общего характера

- L. L. Combs, An alternative view of fugacity. *J. Chem. Educ.* **69**, 218 (1992).
- L. D'Alessio, On the fugacity of a van der Waals gas: An approximate expression that separates attractive and repulsive forces. *J. Chem. Educ.* **70**, 96 (1993).
- R. M. Noyes, Thermodynamics of a process in a rigid container. *J. Chem. Educ.* **69**, 470 (1992).
- R. M. Noyes, Application of the Gibbs function to chemical systems and subsystems. *J. Chem. Educ.* **73**, 404 (1996).

- R. J. Tykodi, Spontaneity, accessibility, irreversibility, «useful work»: the availability function, the Helmholtz function, and the Gibbs function. *J. Chem. Educ.* **72**, 103 (1995).
- R. J. Tykodi, The Gibbs function, spontaneity, and walls. *J. Chem. Educ.* **73**, 398 (1996).
- J. S. Winn, The fugacity of van der Waals gas. *J. Chem. Educ.* **65**, 772 (1988).
- S. E. Wood and R. Battino, The Gibbs function controversy. *J. Chem. Educ.* **73**, 408, (1996).

Учебники и справочные издания

- I. M. Klotz and R. M. Rosenberg, *Chemical thermodynamics: basic theory and methods*. Wiley-Interscience, New York (2000).
- G. N. Lewis and M. Randall, *Thermodynamics*. (Revised by K. S. Pitzer and L. Brewer.) McGraw-Hill, New York (1961). (Есть перевод: Г. Н. Льюис, М. Рендалл, *Химическая термодинамика*. Л., Химтеорет. (1936).)
- R. G. Mortimer, *Mathematics for physical chemistry*. Academic Press, San Diego (1999).
- J. M. Smith and H.C. Van Ness, *Introduction to chemical engineering thermodynamics*. McGraw-Hill, New York (1987).
- M. A. White, *Properties of materials*. Oxford University Press. Oxford (1999).
- B. D. Wood, *Applications of thermodynamics*. Addison-Wesley, New York (1982).

Упражнения

Вопросы

- 5.1а Объясните физический смысл любого одного соотношения Максвелла.
- 5.1б Выразите π_T газа Ван-дер-Ваальса через значения параметров a и b .
- 5.2а Предложите физическую интерпретацию зависимости энергии Гиббса от давления.
- 5.2б Предложите физическую интерпретацию зависимости энергии Гиббса от температуры.
- 5.3а Объясните смысл понятия «летучесть газа».
- 5.3б Предложите физическую интерпретацию изображенных на рис. 5.8 зависимостей коэффициента летучести газа Ван-дер-Ваальса.

Задачи

Если не оговорено иное, считайте все газы идеальными, а температуру равной 298.15 К.

- 5.4а Выразите $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ через α и κ_T (см. уравнения (3.9) и (3.15)).
- 5.4б Выразите $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ через α (см. уравнение 3.9).
- 5.5а Предположим, что 3.0 ммоль N_2 (газ), первоначально занимающие объем 36 см³ при 300 К, расширяются до объема 60 см³. Рассчитайте ΔG этого процесса.
- 5.5б Пусть 2.5 ммоль Ar (газ), занимающие объем 72 дм³ при 298 К, расширяются до 100 дм³. Рассчитайте ΔG этого процесса.

- 5.6а Было показано, что изменение энергии Гиббса в ходе некоторого изобарного процесса описывается выражением $\Delta G/\text{Дж} = -85.40 + 36.5(T/\text{К})$. Рассчитайте значение ΔS этого процесса.
- 5.6б Получена следующая температурная зависимость энергии Гиббса изобарного процесса: $\Delta G/\text{Дж} = -73.1 + 42.8(T/\text{К})$. Рассчитайте значение ΔS этого процесса.
- 5.7а Рассчитайте изменение энергии Гиббса при изотермическом сжатии 35 г этанола (плотность $0.789 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) от 1 до 3000 атм.
- 5.7б Рассчитайте изменение энергии Гиббса при изотермическом сжатии 25 г метанола (плотность $0.791 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) от 100 кПа до 100 МПа.
- 5.8а При изотермическом сжатии 2.00 молей газа, находящегося при 330 К и 3.50 атм, его энтропия уменьшается на $25.0 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$. Рассчитайте (а) конечное давление газа и (б) ΔG этого процесса.
- 5.8б При изотермическом сжатии 3.00 молей газа, находящегося при 230 К и 150 кПа, его энтропия уменьшается на $15.0 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$. Рассчитайте (а) конечное давление газа и (б) ΔG этого процесса.
- 5.9а Рассчитайте изменение мольной энергии Гиббса идеального газа, если в ходе изотермического процесса (40°C) его давление возрастает от 1.8 до 29.5 атм.
- 5.9б Рассчитайте изменение мольной энергии Гиббса идеального газа, давление которого увеличивается от 92.0 до 252.0 кПа в ходе изотермического процесса при 50°C .
- 5.10а Коэффициент летучести некоторого газа при 200 К и 50 бар равен 0.72. Рассчитайте разность значений химического потенциала этого газа и идеального газа, находящегося в тех же условиях.
- 5.10б Коэффициент летучести некоторого газа при 290 К и 2.1 МПа равен 0.68. Рассчитайте разность значений химического потенциала этого газа и идеального газа, находящегося в тех же условиях.
- 5.11а При 373 К второй вириальный коэффициент B ксенона равен $-81.7 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитайте значение B' и оцените коэффициент летучести ксенона при 50 атм и 373 К.
- 5.11б При 100 К второй вириальный коэффициент B азота равен $-160.0 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитайте значение B' и оцените коэффициент летучести азота при 62 МПа и 100 К.
- 5.12а Оцените изменение энергии Гиббса 1.0 л бензола при возрастании действующего на него давления от 1.0 до 100 атм.
- 5.12б Оцените изменение энергии Гиббса 1.0 л воды при увеличении действующего на него давления от 100 до 300 кПа.
- 5.13а Рассчитайте изменение мольной энергии Гиббса газообразного водорода при изотермическом увеличении его давления от 1.0 до 100.0 атм. Температура равна 298 К.
- 5.13б Рассчитайте изменение мольной энергии Гиббса газообразного кислорода при изотермическом увеличении его давления от 50.0 до 100.0 кПа. Температура равна 500 К.
- 5.14а Мольная энергия Гельмгольца некоторого газа описывается уравнением

$$A_m = -\frac{a}{V_m} - RT \ln(V_m - b) + f(T),$$

где a и b — постоянные, а $f(T)$ зависит только от температуры. Выведите уравнение состояния этого газа.

5.146 Мольная энергия Гиббса некоторого газа описывается уравнением

$$G_m = RT \ln p + A + Bp + \frac{1}{2}Cp^2 + \frac{1}{3}Dp^3,$$

где A , B , C и D — постоянные. Выведите уравнение состояния этого газа.

5.15а Оцените значение $(\partial S/\partial V)_T$ для газа Ван-дер-Ваальса. При изотермическом расширении какого газа — идеального или газа Ван-дер-Ваальса — величина ΔS будет больше? Ответ поясните.

5.15б Оцените значение $(\partial S/\partial V)_T$ для газа Дитеричи (табл. 1.6). При изотермическом расширении какого газа — идеального или газа Дитеричи — величина ΔS будет больше? Ответ поясните.

Задания¹⁾

Расчетные задачи

- 5.1 Рассчитайте $\Delta_r G^\ominus(375 \text{ K})$ реакции $2 \text{CO}(\text{газ}) + \text{O}_2(\text{газ}) \rightarrow 2 \text{CO}_2(\text{газ})$, используя значения $\Delta_r G^\ominus(298 \text{ K})$, $\Delta_r H^\ominus(298 \text{ K})$ и уравнение Гиббса—Гельмгольца.
- 5.2 Оцените стандартную энергию Гиббса реакции $\text{N}_2(\text{газ}) + 3 \text{H}_2(\text{газ}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{газ})$ при (а) 500 K, (б) 1000 K, если известно ее значение при 298 K.
- 5.3 При 200 K коэффициент сжимаемости кислорода изменяется с давлением следующим образом:

$p/\text{атм}$	1.0000	4.00000	7.00000	10.0000	40.00	70.00	100.0
Z	0.9971	0.98796	0.97880	0.96956	0.8734	0.7764	0.6871

Оцените летучесть кислорода при этой температуре и давлении 100 атм.

- 5.4‡ В результате исследования термодинамических свойств толуола (R. D. Goodwin, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **18**, 1565 (1989)) Гудвин табулировал (помимо прочих величин) и значения коэффициента сжимаемости Z при нескольких температурах и давлениях. Используя эту информацию, рассчитайте коэффициент летучести толуола при 600 K и (а) 30.0 бар, (б) 1000 бар.

$p/\text{бар}$	0.500	1.013	2.00	3.00	5.00	
Z	0.99412	0.98896	0.97942	0.96995	0.95133	
$p/\text{бар}$	10.00	20.00	30.00	42.4	50.0	
Z	0.90569	0.81227	0.70177	0.47198	0.22376	
$p/\text{бар}$	70.0	100.0	200	300	500	1000
Z	0.26520	0.34920	0.62362	0.88288	1.37109	2.48836

Теоретические задачи

- 5.5 Покажите, что для идеального газа $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$ и $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$.
- 5.6 В этой главе выведены только два из четырех соотношений Максвелла. Получите остальные, показав, что $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ и $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$.
- 5.7 Используя соотношения Максвелла, выразите производные $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ и $\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$ через коэффициент расширения α и коэффициент изотермической сжимаемости κ_T .

¹⁾ Задания, отмеченные символом ‡, представлены Ч. Трэппом, К. Гюнта и М. Кейди.

- 5.8 Используя соотношения Максвелла и цепное соотношение Эйлера, выразите $\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$ и $\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$ через теплоемкости, коэффициент расширения и коэффициент изотермической сжимаемости.
- 5.9 Используя соотношения Максвелла, покажите, что энтропия идеального газа зависит от объема следующим образом: $S \propto R \ln V$.
- 5.10 Выведите термодинамическое уравнение состояния

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

Рассчитайте $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ для (а) идеального газа и (б) газа Ван-дер-Ваальса. В последнем случае оцените значение этой производной для 1.0 моля Ar(газ) при 298 К и 10 атм. Как изменится энтальпия аргона при изотермическом увеличении давления до 11 атм?

- 5.11 Докажите следующее соотношение:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = -V^2 \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial(T/V)}{\partial V}\right)_p.$$

- 5.12 Покажите, что если $B(T)$ — второй вириальный коэффициент газа и $\Delta B = B(T'') - B(T')$, $\Delta T = T'' - T'$ и T — среднее T'' и T' , то

$$\pi_T \approx \frac{RT^2 \Delta B}{V_m^2 \Delta T}.$$

Оцените π_T для аргона при 275 К и (а) 1.0 атм, (б) 10.0 атм, если $B(250 \text{ К}) = -28.0 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ и $B(300 \text{ К}) = -15.6 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$.

- 5.13 (а) Докажите, что теплоемкости C_V и C_p идеального газа не зависят ни от объема, ни от давления. Могут ли они зависеть от температуры? (б) Выведите выражение, описывающее зависимость C_V от объема для газа, подчиняющегося уравнению состояния $\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m}$.

- 5.14 Коэффициент Джоуля μ_J определяется как $\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$. Покажите, что $\mu_J C_V = p - \frac{\alpha T}{\kappa_T}$.

- 5.15 Оцените π_T для газа Дитеричи (табл. 1.6). Объясните физический смысл полученного выражения.

- 5.16‡ Второй вириальный коэффициент метана можно аппроксимировать эмпирическим выражением $B'(T) = a + be^{-c/T^2}$, где $a = -0.1993 \text{ бар}^{-1}$, $b = 0.2002 \text{ бар}^{-1}$ и $c = 1131 \text{ К}^2$ в интервале $300 \text{ К} < T < 600 \text{ К}$. Выведите выражения для расчета: (а) π_T при 25°C и 100 бар, (б) ΔS_m , ΔH_m , ΔG_m при изотермическом сжатии газа от 1 до 100 бар при 25°C . Примите, что $B(T) = RTB'(T)$.

- 5.17 Вместо того чтобы считать объем конденсированной фазы не зависящим от давления, предположите постоянство коэффициента изотермической сжимаемости. Покажите, что при увеличении давления на Δp в ходе изотермического процесса G изменяется до

$$G' = G + V_m \Delta p \left(1 - \frac{1}{2} \kappa_T \Delta p\right).$$

Оцените ошибку, которая вносится в расчет при допущении несжимаемости твердого тела. В качестве примера рассмотрите поведение меди при $\Delta p = 500 \text{ атм}$. (Для меди при 25°C $\kappa_T = 0.8 \times 10^{-6} \text{ атм}^{-1}$ и $\rho = 8.93 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.)

- 5.18 По аналогии со стандартной энтальпией реакции получите выражение для расчета стандартной энергии Гиббса реакции $\Delta_r G^\ominus$ при температуре T' через $\Delta_r G^\ominus$ при T , используя уравнение Гиббса–Гельмгольца и предполагая, что (а) $\Delta_r H^\ominus$ не зависит от температуры, (б) $\Delta_r C_p$ не зависит от температуры. В случае (б) воспользуйтесь законом Киргоффа.
- 5.19 Коэффициент адиабатической сжимаемости κ_S определяется так же, как κ_T (уравнение (3.15)), но при постоянной энтропии. Покажите, что для идеального газа $p\gamma\kappa_S = 1$ (где γ — отношение теплоемкостей).
- 5.20 Покажите, что если S рассматривать как функцию T и p , то

$$T dS = C_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV.$$

Рассчитайте энергию, которая должна превратиться в тепло при обратимом изотермическом расширении газа Ван-дер-Ваальса от V_1 до V_1' .

- 5.21 Предположите, что S можно рассматривать как функцию p и T . Покажите, что в этом случае

$$T dS = C_p dT - \alpha TV dp.$$

Покажите с помощью этого выражения, что энергия, которая превращается в тепло при увеличении на Δp давления, действующего на несжимаемую жидкость, равна $-\alpha TV \Delta p$. Оцените величину q , если давление, действующее на 100 см^3 ртути при 0°C увеличивается на 1.0 кбар ($\alpha = 1.82 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$).

- 5.22† При 1 атм максимальная плотность воды достигается при 4°C . Каким будет изменение энтропии жидкой воды при изменении давления при постоянной температуре 3, 4 и 5°C ?
- 5.23† Известно, что одно из приведенных ниже выражений для бесконечно малого изменения давления согласуется с уравнением состояния некоторого газа. Определите это уравнение.

$$dp = \frac{2nRT dV}{(V - nb)^2} + \frac{R(V - nb) dT}{nb^2}$$

$$dp = -\frac{nRT dV}{(V - nb)^2} + \frac{nR dT}{V - nb}$$

- 5.24 Предположите, что притяжением между молекулами газа можно пренебречь. Какой в этом случае будет зависимость летучести газа Ван-дер-Ваальса от давления? Оцените значение летучести аммиака при 10.00 атм и 298.15 К.
- 5.25 Получите выражение для расчета коэффициента летучести газа Ван-дер-Ваальса, если в газе преобладают силы притяжения, а давление достаточно мало, чтобы выполнялось соотношение $\frac{4ap}{(RT)^2} \ll 1$. Оцените летучесть аммиака при 10.00 атм и 298.15 К.
- 5.26 Найдите выражение для коэффициента летучести газа, подчиняющегося следующему уравнению состояния:

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2}.$$

Используя полученное выражение, оцените летучесть аргона при 1.00 атм и 100 К, если $B = -21.13 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ и $C = 1054 \text{ см}^6 \cdot \text{моль}^{-2}$.

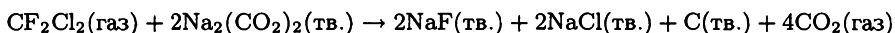
- 5.27 Выведите выражение для коэффициента летучести газа, подчиняющегося уравнению состояния

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{qT}{V_m},$$

где q — постоянная величина. Постройте график ϕ от $4pq/R$.

Применение в биологии, экологии и химии полимеров

- 5.28 При 298 К стандартные энтальпия и энергия Гиббса сгорания сахарозы равны -5797 и -6333 кДж · моль $^{-1}$ соответственно. Оцените полезную работу (отличную от работы расширения), которую можно получить при повышении температуры до 37 °С — температуры крови.
- 5.29† В 1995 г. межправительственная комиссия по вопросам изменения климата обсуждала проблемы глобального потепления на 1.0–3.5 °С к 2100 г. (наиболее вероятное увеличение температуры 2 °С) (IPCC Second Assessment Synthesis of Scientific—Technical Information Relevant to Interpreting Article 21 of the UN Framework Convention on Climate Change (1995)). Так как водяной пар сам по себе создает парниковый эффект, увеличение его содержания в атмосфере внушает экспертам некоторое беспокойство. Оцените относительное увеличение давления водяного пара в атмосфере, исходя из того, что температура повысится на 2.0 К, а относительная влажность не изменится. (В настоящее время средняя температура планеты составляет 290 К, а давление насыщенного пара при этом равно 0.0189 бар.)
- 5.30† Согласно международным договоренностям запрещено использование некоторых хлорфторуглеродов. Было высказано предположение, что оксалат натрия $\text{Na}_2(\text{CO}_3)_2$ при повышенных температурах можно использовать для разложения существующих запасов хлорфторуглеродов. Например, фреон-12 вступает в реакцию



(а) Не производя вычислений, попробуйте определить, протекает ли такая реакция самопроизвольно. Почему необходима высокая температура? Почему реакционная смесь не может быть нагрета выше 270 °С? (б) Воспользуйтесь библиотекой, Internet и базами данных для нахождения термодинамических параметров участников реакции и рассчитайте $\Delta_r G^\ominus(T)$; неизвестные параметры попробуйте оценить. Список некоторых Internet-источников можно посмотреть на сайте этого учебника.

- 5.31† Кристаллогидраты азотной кислоты рассматривают в последнее время как возможные катализаторы гетерогенных реакций, в результате которых образовалась антарктическая озоновая дыра. Ворсноп и др. исследовали термодинамическую стабильность этих кристаллогидратов в условиях полярной стратосферы (D. R. Worsnop, L. E. Fox, M. S. Zahniser, and S. C. Wofsy, *Science* **259**, 71 (1993)). Они приводят термодинамические данные для распада моно-, ди- и тригидратов до азотной кислоты и водяного пара: $\text{HNO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{тв.}) \rightarrow \text{HNO}_3(\text{газ}) + n\text{H}_2\text{O}(\text{газ})$, где $n = 1, 2, 3$. Используя уравнение Гиббса—Дюгема и значения $\Delta_r G^\ominus$ и $\Delta_r H^\ominus$ этих реакций при 220 К, рассчитайте $\Delta_r G^\ominus$ при 190 К.

n	1	2	3
$\Delta_r G^\ominus / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1})$	46.2	69.4	93.2
$\Delta_r H^\ominus / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1})$	127	188	237

- 5.32†** При изучении на атомном уровне природы напряжений в плотных полимерах Гао и Вайнер (J. Gao and J. H. Weiner, *Science* **266**, 748 (1994)) обнаружили, что появление силы упругости, возникающей при растяжении образца полимера до длины l , можно интерпретировать как результат изменения энтропии длинной линейной цепи, состоящей из N свободно сочлененных звеньев, каждое длиной a . Для такой цепи $S(l) = -\frac{3kl^2}{2Na^2} + C$, где k — постоянная Больцмана и C — некоторая константа. Используя термодинамические соотношения, полученные в этой и предыдущей главах, покажите, что сила упругости подчиняется закону Гука $f = -k_f l$, если принять, что энергия U не зависит от l .
- 5.33** Было найдено, что объем нового полимера экспоненциально зависит от давления: $V = V_0 e^{-p/p^*}$, где p — избыточное давление и p^* — постоянная величина. Выведите выражение, описывающее зависимость энергии Гиббса этого полимера от избыточного давления. Какой процесс в сжатом материале протекает спонтанно при снятии давления?

ФИЗИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВАХ

Применение химической термодинамики начнем изучать с самой простой и доступной для понимания области — с фазовых переходов в индивидуальных веществах. Нашим путеводителем станет фазовая диаграмма — карта давлений и температур, с помощью которой можно определить области устойчивости существующих в системе фаз. Сначала рассмотрим экспериментально полученные диаграммы состояний. Затем обсудим факторы, влияющие на положение и наклон линий фазовых равновесий, и выведем полезные для практики формулы, описывающие зависимости давления пара вещества от температуры и температуры плавления от давления. В этой главе также будет дана классификация фазовых переходов в зависимости от характера изменений термодинамических функций в процессе превращения. В заключение будут более подробно рассмотрены некоторые вопросы термодинамики поверхностей жидкостей, в частности поверхностное натяжение и капиллярные явления.

Испарение, плавление, превращение графита в алмаз — это все примеры изменений состояния вещества, не сопровождающиеся изменением химического состава. В этой главе излагается термодинамическое описание подобных процессов, основная идея которого состоит в стремлении системы при постоянных температуре и давлении к минимуму энергии Гиббса.

Фазовые диаграммы

Один из наиболее лаконичных способов представления физического состояния вещества — это фазовая диаграмма. Знакомству с этим понятием посвящен данный раздел.

6.1. Стабильность фаз

Фаза вещества — это состояние материи, однородной по химическому составу и физическим свойствам. Так, говорят о твердой, жидкой и газообразной фазах вещества, о различных кристаллических фазах, таких как аллотропные

модификации фосфора (белый и черный фосфор). **Фазовый переход** — это самопроизвольное превращение одной фазы в другую, происходящее при некоторой определенной для данного давления температуре. Так, при давлении 1 атм ниже 0°C стабильной фазой воды является лед, а выше — жидкость. Это означает, что ниже 0°C энергия Гиббса уменьшается при переходе жидкой воды в лед, а выше 0°C энергия Гиббса уменьшается при переходе льда в жидкую воду. **Температура фазового перехода** T_{trs} — это та температура, при которой две фазы находятся в равновесии, а энергия Гиббса принимает минимальное значение при данном давлении.

При рассмотрении фазовых превращений очень важно не забывать о разнице между термодинамическим описанием (моделью) и реальным состоянием вещества, которое зависит также от скорости процесса. Фазовый переход, самопроизвольный с точки зрения термодинамики, может происходить так медленно, что практически незаметен. Например, при нормальных температуре и давлении мольная энергия Гиббса графита меньше, чем у алмаза; следовательно, согласно термодинамике, имеется тенденция к превращению алмаза в графит. Однако, чтобы такое превращение произошло, атомы углерода должны изменить свое положение, а в твердом теле при невысоких температурах такие процессы происходят чрезвычайно медленно. Скорость достижения равновесия — это кинетическая проблема, выходящая за рамки термодинамики. В газах и жидкостях из-за высокой подвижности молекул фазовые переходы происходят быстро, но в твердых телах термодинамическая нестабильность может быть заморожена.

6.2. Фазовые границы

Фазовая диаграмма вещества показывает области температур и давлений, в которых термодинамически устойчивы разные фазы данного вещества (рис. 6.1). Линии, разделяющие эти области, называются **фазовыми границами**; при соответствующих им значениях p и T две фазы находятся в состоянии равновесия.

Рассмотрим некоторое индивидуальное вещество, расплав которого помещен в закрытый сосуд. Давление пара, равновесного с жидкостью, называют **давлением насыщенного пара** вещества (рис. 6.2). Следовательно, граница жидкость–пар на фазовой диаграмме показывает, как меняется давление насыщенного пара жидкости в зависимости от температуры. Аналогично, линия фазового равновесия твердое вещество–газ показывает, как влияет температура на величину **давления пара при сублимации**. Давление насыщенного пара увеличивается при повышении температуры, так как при более высоких температурах, согласно распределению Больцмана, возрастает заселенность состояний с высокой энергией, что соответствует стремлению молекул удалиться друг от друга.

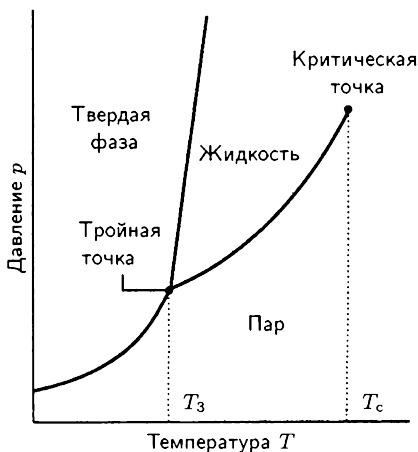


Рис. 6.1. p, T -Диаграмма, изображающая области устойчивости (т. е. области с наименьшим значением мольной энергии Гиббса) твердой, жидкой и газообразной фаз. Например, при низких температурах и высоких давлениях стабильной является твердая фаза. В следующих разделах мы уточним положение фазовых границ.



Рис. 6.2. Давление насыщенного пара жидкости или твердого вещества — это давление пара, находящегося в равновесии с конденсированной фазой.

а) Критические точки и точки кипения

Жидкость, нагреваемая в *открытом* сосуде, испаряется с поверхности. Когда будет достигнута температура, при которой давление насыщенного пара станет равно внешнему давлению, процесс испарения охватит весь объем жидкости, и пар начнет распространяться во внешнюю среду. Процесс свободного испарения в объеме жидкости называется **кипением**. Температура, при которой давление насыщенного пара жидкости становится равным внешнему давлению, называется **температурой кипения** при данном давлении. Если внешнее давление равно 1 атм, температура кипения называется **нормальной температурой кипения** $T_{\text{кип}}$. Для стандартного давления 1 бар необходимо ввести новое понятие **стандартной температуры кипения**: температуры, при которой давление пара достигает 1 бар. Так как 1 бар немного меньше 1 атм (1.00 бар = 0.987 атм), стандартная температура кипения немного ниже нормальной. Так, нормальная точка кипения воды 100.0 °С; стандартная — 99.6 °С.

Если жидкость нагревать в *закрытом* сосуде, то кипения не наблюдается. По мере увеличения температуры растет давление пара и, следовательно, его плотность (рис. 6.3). Одновременно плотность жидкости медленно уменьшается вследствие ее расширения. На каком-то этапе процесса плотности жидкости

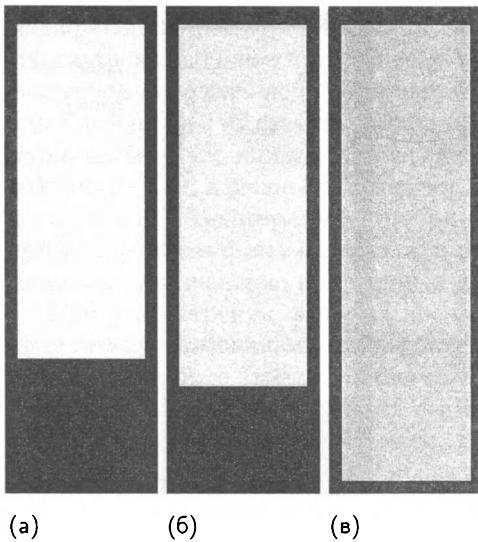


Рис. 6.3. (а) Жидкость в равновесии с паром. (б) Если нагревать жидкость в закрытом сосуде, плотность пара будет увеличиваться, а плотность жидкости — медленно уменьшаться. В какой-то момент (в) обе плотности становятся одинаковыми, поверхность раздела исчезает и образуется флюид. Это явление происходит при критической температуре. Сосуд должен быть достаточно прочным: так, критическая температура воды равна $374\text{ }^{\circ}\text{C}$, а давление пара — 218 атм .

и пара становятся одинаковыми, и граница раздела двух фаз исчезает. Температура, при которой наблюдается это явление, называется **критической температурой** T_c данного вещества. Впервые это понятие было введено в разд. 1.3г. Давление пара, соответствующее критической температуре, называется **критическим давлением** p_c . При температуре выше критической существует единственная фаза вещества, называемая **сверхкритическим флюидом**. Она занимает весь объем замкнутого сосуда, и поверхность раздела фаз исчезает. Таким образом, при температуре выше критической жидкость не существует (см. дополнение 6.1).

б) Точка плавления и тройная точка

Температура, которая при данном давлении отвечает состоянию равновесия между жидкой и твердой фазами, называется **температурой плавления** $T_{\text{пл}}$. Так как вещество плавится при той же температуре, что и затвердевает, температура плавления равна температуре кристаллизации (замерзания). Температура замерзания при давлении 1 атм называется **нормальной точкой замерзания**, а точка замерзания при давлении 1 бар называется **стандартной точкой замерзания**. В подавляющем большинстве случаев разницей между нормальной и стандартной температурами замерзания можно пренебречь. Нормальную точку замерзания называют также **нормальной точкой плавления**.

При некотором наборе термодинамических переменных три различные фазы вещества (обычно твердая, жидкая и газообразная) одновременно находятся в равновесии друг с другом. На диаграмме этому состоянию соответствует **тройная точка**, в которой пересекаются три фазовые границы. Температуру тройной точки обозначают T_3 . На положение этой точки повлиять нельзя: соответствующее состояние реализуется при единственных строго определенных

значениях давления и температуры, которые характерны для данного вещества. Координаты тройной точки воды 273.16 К и 611 Па (6.11 мбар, 4.58 мм рт. ст.), и ни при каких других значениях давления и температуры три фазы воды (лед, жидкость и пар) не сосуществуют друг с другом. Эта инвариантность тройной точки используется при масштабировании термодинамической шкалы температур (разд. 4.2в).

Согласно рис. 6.1, тройная точка соответствует минимальному давлению, при котором может существовать жидкая фаза вещества. Если наклон фазовой границы твердое вещество–жидкость аналогичен изображенному на диаграмме (это типичный случай), то тройной точке также отвечает минимальная температура, при которой в системе сохраняется жидкость. Верхнему пределу существования соответствует критическая точка.

Дополнение 6.1. *Сверхкритические флюиды*

В последнее время диоксид углерода в сверхкритическом состоянии CO_2 (сверхкр.) привлекает все большее внимание исследователей жидкофазных процессов. Это связано с относительно невысокими значениями критических параметров этого вещества — температура 304.2 К (31.0 °С) и давление 72.9 атм — и его невысокой стоимостью. Плотность CO_2 (сверхкр.) в критической точке составляет $0.45 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Транспортные свойства любого флюида сильно зависят от его плотности, которая, в свою очередь, чувствительна к давлению и температуре. Так, плотность может иметь значения от $0.1 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ (как у газов) до $1.2 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ (как у жидкостей). Существует эмпирическое правило, согласно которому растворимость вещества в сверхкритическом флюиде является экспоненциальной функцией плотности растворителя, так что незначительное изменение давления, особенно вблизи критической точки, может очень сильно повлиять на растворимость.

Существенное преимущество CO_2 (сверхкр.) состоит в том, что после его испарения не остается никаких вредных остатков. Если учесть, что это вещество имеет еще и низкую критическую температуру, то очевидно, что оно идеально подходит для пищевой и фармакологической промышленности. Его используют, например, для удаления кофеина из кофейных зерен. Данный сверхкритический флюид широко используется при сухой чистке, что позволяет избежать применения канцерогенных и экологически вредных хлорпроизводных углеводородов.

Сверхкритический CO_2 используют с начала 1960-х годов в качестве фазы-носителя в *сверхкритической флюидной хроматографии* (СФХ), но данному методу пришлось потесниться, когда предложили более удобный метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Спустя некоторое время снова вернулись к методу СФХ, так как иногда он позволяет получать результаты быстрее и проще, чем метод ВЭЖХ. В качестве примера можно привести разделение липидов и фосфолипидов. К преимуществам данного метода следует отнести и малые, порядка 1 пг, количества анализируемых веществ. Несомненным достоинством СФХ является и высокий коэффициент

диффузии в сверхкритическом флюиде, где он на порядок больше, чем в обычной жидкости. Это приводит к ускорению процесса разделения или увеличению разрешающей способности разделительной колонки, так как уменьшается сопротивление при переносе растворенного вещества.

Основная проблема, с которой приходится сталкиваться при использовании CO_2 (сверхкр.), связана с ограниченной растворимостью в нем многих практически важных веществ, поэтому приходится добавлять к флюиду различные поверхностно-активные вещества (ПАВ). Действительно, сухая чистка с CO_2 (сверхкр.) определяется доступностью дешевых ПАВ; то же самое можно сказать и об использовании CO_2 (сверхкр.) в качестве растворителя при гомогенном катализе, например, комплексами металлов. Можно выделить два основных направления решения проблемы растворимости. Во-первых, использование фторированных или силоксановых полимерных стабилизаторов, за счет которых осуществляются реакции полимеризации в CO_2 (сверхкр.). Недостатком этих стабилизаторов, ограничивающим их широкое использование, является высокая стоимость материалов. Альтернативный и гораздо более дешевый способ — применение в качестве сополимеров полиэфиров угольной кислоты. Высокая растворимость этих сополимеров в CO_2 (сверхкр.) достигается за счет регулирования соотношения эфирных и карбонатных групп.

Критические температура и давление воды равны 374°C и 218 атм. Следовательно, условия практического использования H_2O (сверхкр.) оказываются гораздо более жесткими, чем в случае CO_2 (сверхкр.); к тому же свойства водного флюида очень чувствительны к давлению. Так, если плотность H_2O (сверхкр.) уменьшается, характеристики раствора изменяются, как при переходе от водных растворов к неводным, вплоть до свойств газовых смесей. Это приводит к тому, что механизм реакции может изменяться от ионного до радикального.

Вопросы для обсуждения

1.¹⁾ Использование сверхкритических жидкостей в качестве фазы-носителя в СФХ зависит от их свойств как неполярных растворителей. Параметр растворимости δ определяется как $(\Delta U_{\text{cohesive}}/V_m)^{1/2}$, где $\Delta U_{\text{cohesive}}$ — энергия когезии (сцепления) растворителя, т. е. энергия, требующаяся для изотермического расширения объема одного моля до бесконечности. Диэтиловый эфир, тетрахлорид углерода и диоксан характеризуются значениями параметра растворимости, лежащими в интервалах 7–8, 8–9 и 10–11 соответственно. (а) Выведите уравнение, пригодное для проведения практических расчетов изотерм изменения приведенной внутренней энергии

$$\Delta U_r(T_r, V_r) = \frac{U_r(T_r, V_r) - U_r(T_r, \infty)}{p_c V_c}.$$

(б) Нарисуйте график зависимости U_r от p_r для изотерм с $T_r = 1, 1.2$ и 1.5 в области изменения приведенного давления, где $0.7 \leq U_r \leq 2$. (в) Нарисуйте график зависимости δ от p_r для изотерм диоксида углерода с $T_r = 1$ и 1.5 в

¹⁾ Задача предложена М. Кейди и Ч. Трэппом.

области изменения приведенного давления, где $1 \leq U_r \leq 3$. В какой области давлений диоксид углерода будет иметь при $T_r = 1$ свойства растворителя, близкие к свойствам жидкого тетрахлорида углерода? (Указание: используйте математическое программное обеспечение или электронные таблицы.)

2. Использование сверхкритических жидкостей для извлечения компонента из сложной смеси не ограничивается процессом извлечения кофеина из кофе. Используя библиотеку и ресурсы Интернета, подготовьте дискуссию о принципах, преимуществах, недостатках и современному использованию сверхкритических жидкостей в технологии экстрагирования. (Указание: см. приведенную ниже дополнительную литературу.)

Дополнительная литература

- C. L. Phelps, N. G. Smart, and C. M. Wai, Past, present and future applications of supercritical fluid extraction technology. *J. Chem. Educ.* **73**, 1163 (1996).
T. L. Chester, J. D. Pinkston, and D. E. Raynie, Supercritical fluid chromatography and extraction. *Analytical Chemistry* **70**, 301 (1998).
-
-

6.3. Три типичные фазовые диаграммы

Рассмотрим теперь фазовые диаграммы конкретных индивидуальных веществ.

а) Вода

На рис. 6.4 изображена фазовая диаграмма воды. Фазовая граница жидкость–пар демонстрирует изменение давления пара жидкости в зависимости от температуры. С ее помощью можно увидеть, как меняется с давлением температура кипения: просто надо найти температуру, при которой давление пара станет равно атмосферному давлению. Граница кристалл–жидкость показывает изменение температуры плавления при увеличении (уменьшении) давления. Очень большой наклон этой линии указывает, что для достижения заметных изменений необходимо приложить весьма значительные давления. Следует отметить, что линия равновесия твердая фаза–жидкость имеет отрицательный наклон приблизительно до 2 кбар, температура плавления в этой области уменьшается с увеличением давления. Причиной такого необычного поведения является уменьшение объема твердой фазы при плавлении, так что при увеличении давления предпочтительным становится превращение твердого вещества в жидкость. Уменьшение объема при плавлении льда — результат его рыхлой кристаллической структуры: в твердом состоянии молекулы воды удерживаются на определенном расстоянии друг от друга водородными связями, которые частично разрываются при плавлении, в результате чего молекулы сближаются и плотность жидкости увеличивается.

При повышении давления изменяется характер водородных связей между молекулами воды, в результате чего становятся стабильными различные кристаллические модификации льда. Некоторые из этих фаз (так называемые

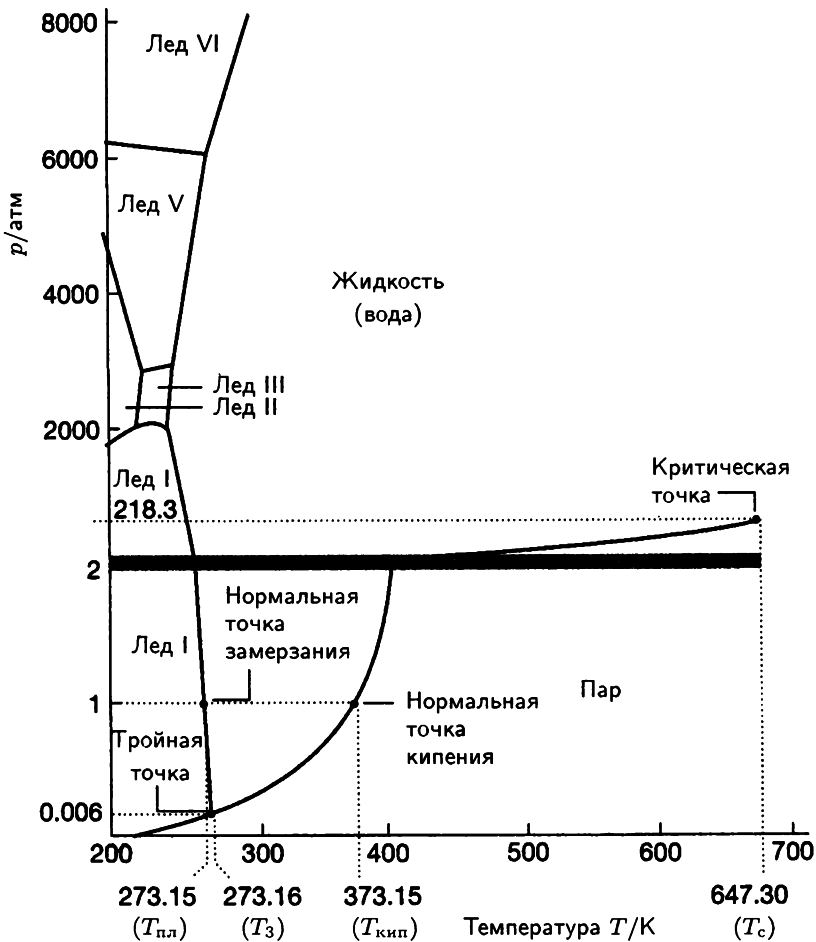


Рис. 6.4. Экспериментальная фазовая диаграмма воды, демонстрирующая существование различных кристаллических модификаций льда. Обратите внимание на изменение масштаба по оси ординат при 2 атм.

лед II, III, V, VI и VII)¹⁾ плавятся при высоких температурах. Лед VII, например, плавится при 100°C , но существует только при давлениях выше 25 кбар. Следует обратить внимание, что на диаграмме состояний воды есть еще пять тройных точек, помимо точки равновесия льда, воды и пара. Каждая из этих точек отвечает строго определенным значениям температуры и давления.

¹⁾ Существование льда IV не подтвердилось; возможно, это некоторое переходное, термодинамически нестабильное, состояние.

б) Диоксид углерода

Фазовая диаграмма диоксида углерода изображена на рис. 6.5. Обратите внимание на положительный наклон линии равновесия твердое вещество—жидкость (такая картина характерна для большинства веществ), свидетельствующий о том, что температура плавления твердого диоксида углерода увеличивается с повышением давления. Особенностью диаграммы состояний этой системы по сравнению с предыдущей является и положение тройной точки: так как она расположена выше 1 атм, при нормальном давлении жидкость не может существовать ни при какой температуре — в открытом сосуде твердый диоксид углерода сублимируется (отсюда название «сухой лед»). Чтобы получить жидкость, необходимо создать давление как минимум 5.11 атм. Баллоны с диоксидом углерода содержат жидкость или сжатый газ; при температуре 25 °С равновесное давление пара над жидкостью составляет 67 атм. Поэтому, когда газовые струи вырываются наружу, где давление всего 1 атм, в соответствии с эффектом Джоуля—Томсона они должны охлаждаться — наблюдается явление конденсации с образованием подобной снегу твердой фазы.

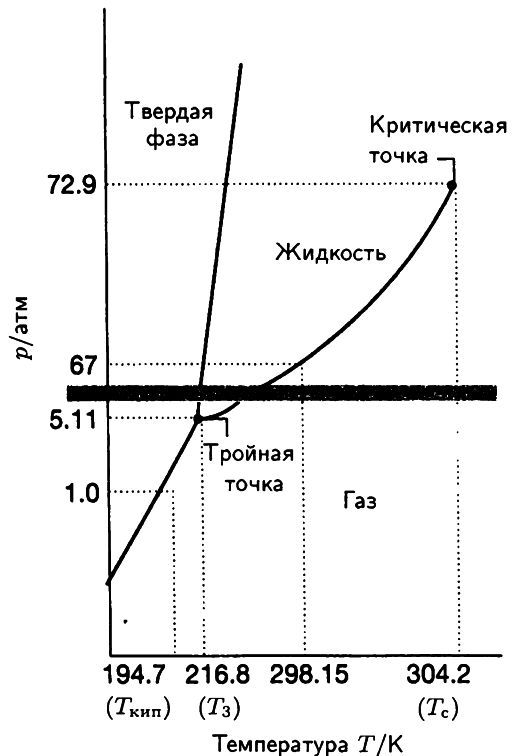


Рис. 6.5. Экспериментальная фазовая диаграмма диоксида углерода. Обратите внимание на то, что тройная точка расположена значительно выше атмосферного давления, поэтому при нормальных условиях жидкий диоксид углерода существовать не может (должно быть создано давление как минимум 5.11 атм).

в) Гелий

Фазовая диаграмма гелия изображена на рис. 6.6. Особый интерес представляет необычное поведение гелия при низких температурах. Например, твердая и газовая фазы ни при каких, даже очень низких, температурах не находятся в равновесии друг с другом: атомы гелия настолько легкие, что амплитуды их колебаний значительны при любых температурах, и твердое состояние должно распадаться само по себе. Твердый гелий можно получить, только приложив высокое давление, под действием которого атомы будут удерживаться рядом друг с другом.

При рассмотрении низкотемпературной части фазовой диаграммы гелия необходимо принимать во внимание существование изотопов ^3He и ^4He , так как в этих условиях проявляются квантовомеханические эффекты, а эти два изотопа различаются не только массой, но и спином ядра.¹⁾ В результате квантовомеханических эффектов в чистом гелии-4 реализуется переход

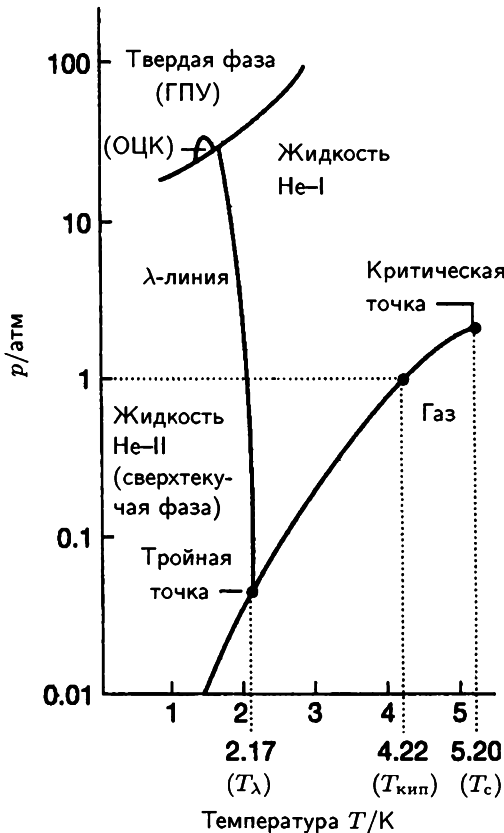


Рис. 6.6. Фазовая диаграмма гелия (^4He). λ -Линия отмечает условия, при которых сосуществуют две жидкие фазы. Гелий-II обладает сверхтекучестью. Обратите внимание, что для получения твердого гелия необходимо создать давление выше 20 бар. Буквами ГПУ и ОЦК обозначены твердые фазы с разными кристаллическими решетками: ГПУ — гексагональная плотнейшая упаковка, а ОЦК — объемноцентрированная кубическая структура (эти структуры описаны в разд. 23.1).

¹⁾ Спин ядра — квантовомеханическое свойство, которое более подробно рассматривается в ч. 2 книги. На этом этапе знакомства можно принять, что это специфический момент количества движения ядра. Ядро ^4He имеет нулевой спин, а ядро ^3He — отличный от нуля.

жидкость–жидкость вдоль λ -линии (лямбда-линии); объяснение такого названия дано в разд. 6.7. Жидкая фаза, обозначенная на рис. 6.6 как He-I, ведет себя подобно нормальной жидкости. Другая жидкая фаза, He-II, обладает **сверхтекучестью** и не имеет вязкости. Фазовая диаграмма гелия-3 отличается от фазовой диаграммы гелия-4, но на ней также присутствует сверхтекучая фаза. Особенностью гелия-3 является меньшее значение энтропии жидкости по сравнению с твердой фазой и, как следствие, экзотермический характер плавления.

Фазовая стабильность и фазовые переходы

В этом разделе будет показано, как можно объяснить рассмотренные выше особенности фазовых диаграмм, используя понятия химической термодинамики. Все рассуждения базируются на понятии энергии Гиббса вещества, в частности мольной энергии Гиббса G_m . Последняя функция играет столь важную роль в этой главе и при последующем изложении материала, что ей будет дано собственное имя и обозначение — **химический потенциал** μ . Для однокомпонентных систем мольная энергия Гиббса и химический потенциал тождественны друг другу, т. е. $\mu = G_m$. В гл. 7 будет показано, что химический потенциал имеет более глубокий смысл и более общее определение. Само название «химический потенциал» весьма содержательно; в последующем изложении будет показано, что μ характеризует способность (потенцию) вещества вызывать изменения в системе. В этой главе с помощью химического потенциала описываются физические превращения, в гл. 9 — химические реакции.

6.4. Термодинамический критерий равновесия

При рассмотрении этой проблемы мы будем основываться на следующем выводе из второго закона термодинамики: *при равновесии химический потенциал вещества одинаков во всех частях системы, сколько бы фаз ни присутствовало в ней*. Если в равновесии находятся жидкость и твердая фаза, то химический потенциал вещества один и тот же во всем объеме жидкости, в любой точке твердого тела и одинаков в обеих фазах (рис. 6.7).

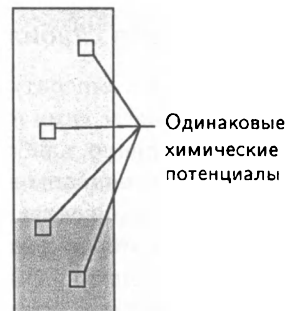


Рис. 6.7. При равновесии двух или более фаз химические потенциалы вещества (компонентов смеси) одинаковы во всех фазах и в любой точке каждой фазы.

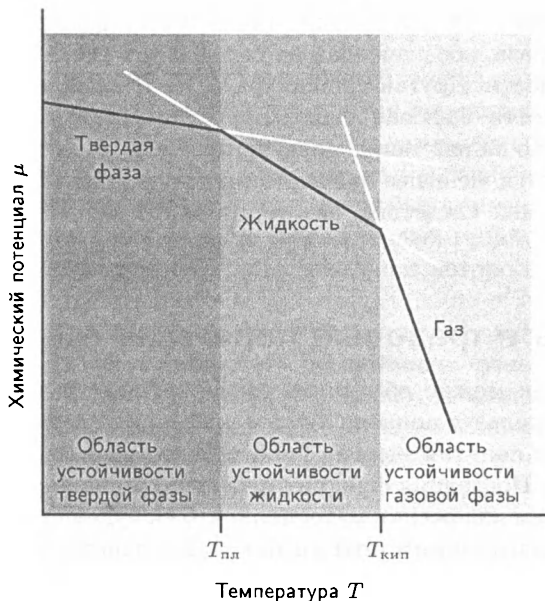


Рис. 6.8. Схема температурной зависимости химического потенциала твердой, жидкой и газообразной фаз вещества (в действительности линии изогнуты). При заданной температуре наиболее устойчива фаза с наименьшим значением мольной энергии Гиббса. Температуры фазовых переходов — плавления и кипения — это температуры, при которых химические потенциалы двух фаз равны.

Чтобы убедиться в справедливости этого утверждения, рассмотрим систему, в которой химический потенциал вещества равен μ_1 в одной области и μ_2 — в другой. Эти области выберем произвольно, они могут находиться в одной или разных фазах. Когда некоторое количество вещества dn переносится из области 1 в область 2, энергия Гиббса системы изменяется на $-\mu_1 dn$ при удалении вещества из первой области и на $+\mu_2 dn$ — при добавлении его к второй. Соответственно, полное изменение G равно $dG = (\mu_2 - \mu_1) dn$. Если химический потенциал вещества в первой области выше, чем во второй, перенос будет сопровождаться уменьшением G и, следовательно, происходить самопроизвольно. Только при условии $\mu_1 = \mu_2$ энергия Гиббса остается постоянной, и система будет находиться в состоянии равновесия. Следовательно, температура фазового перехода T_{trs} — это такая температура, при которой химические потенциалы двух фаз одинаковы (рис. 6.8).

6.5. Условия стабильности фаз

При низких температурах твердая фаза вещества характеризуется наименьшим значением химического потенциала и при не слишком малых давлениях она, как правило, наиболее устойчива. Однако при изменении температуры химические потенциалы вещества в разных фазах меняются по-разному, и может сложиться такая ситуация, что при более высокой температуре химический потенциал некоторой фазы (иной кристаллической модификации, жидкости или газа) станет меньше, чем у исходного твердого состояния. В этом случае, если нет кинетических ограничений, наблюдается фазовый переход.

а) Зависимость стабильности фаз от температуры

Температурная зависимость энергии Гиббса согласно уравнению (5.10) определяется величиной энтропии системы $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$. Химический потенциал чистого вещества равен его мольной энергии Гиббса; следовательно,

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S_m. \quad (6.1)$$

Это соотношение показывает, что при повышении температуры химический потенциал индивидуального вещества всегда уменьшается, так как для всех веществ $S_m > 0$, и поэтому тангенс угла наклона графика зависимости μ от T будет отрицательным.

Согласно уравнению (6.1), этот наклон будет больше для газов, чем для жидкостей, так как $S_m(\text{газ}) > S_m(\text{ж.})$. В свою очередь, график зависимости химического потенциала от температуры для твердой фазы идет более полого, чем для жидкости, так как почти всегда $S_m(\text{ж.}) > S_m(\text{тв.})$ вследствие меньшей упорядоченности структуры жидкости. Изложенные выше соотношения проиллюстрированы на рис. 6.8. Большой наклон линии $\mu(\text{ж.})$ по сравнению с $\mu(\text{тв.})$ приводит к тому, что при достаточно высоких температурах жидкость становится устойчивее твердой фазы: вещество плавится. Еще резче изменяется химический потенциал газа с увеличением температуры (так как мольная энтропия пара очень велика), и при некоторой температуре жидкость становится менее стабильной, чем газ: происходит испарение вещества. Итак, чтобы осуществить фазовый переход, необходимо изменить значение химического потенциала вещества в одной фазе по сравнению с другой. Самый простой способ сделать это — изменить температуру.

б) Влияние давления на температуру плавления

Температура плавления многих веществ возрастает при увеличении давления. Получается, что дополнительное давление как бы предотвращает образование менее плотной жидкой фазы. Исключением является вода, у которой большую плотность имеет жидкость, а не лед. Поэтому увеличение давления способствует образованию жидкой фазы, и под давлением вода замерзает при пониженных температурах.

Можно дать и более строгое объяснение влияния давления на процесс плавления вещества. Зависимость химического потенциала от давления, согласно уравнению (5.10), имеет вид

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_m. \quad (6.2)$$

Это выражение показывает, что наклон графика зависимости химического потенциала от давления определяется величиной мольного объема фазы. При повышении давления химический потенциал любого индивидуального вещества увеличивается, так как $V_m > 0$. В большинстве случаев $V_m(\text{ж.}) > V_m(\text{тв.})$, и, в соответствии с записанным выше уравнением, повышение давления должно

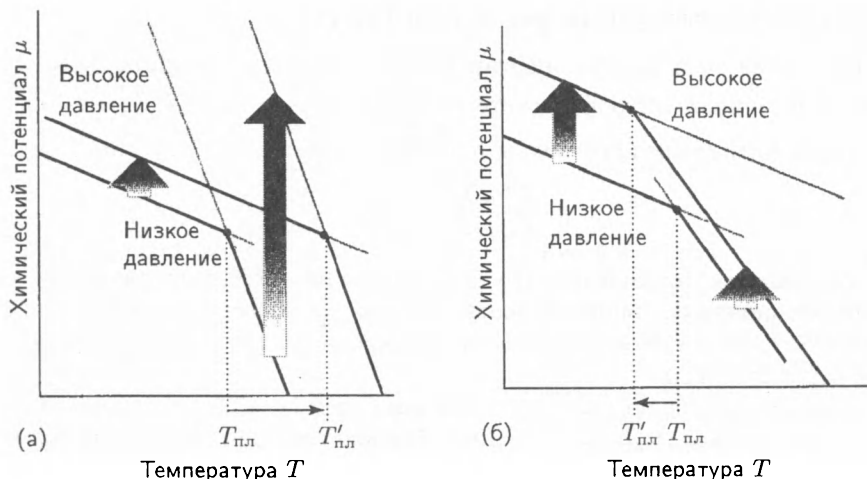


Рис. 6.9. Зависимость химического потенциала вещества от давления определяется величиной мольного объема фазы. Линии схематично изображают влияние увеличения давления на химические потенциалы твердой и жидкой фаз (в действительности линии изогнуты) и соответствующие изменения температуры плавления. В случае (а) мольный объем твердой фазы меньше, чем у жидкости, и $\mu(\text{тв.})$ увеличивается меньше, чем $\mu(\text{ж.})$. В результате температура плавления возрастает. В случае (б) мольный объем жидкости меньше, чем у твердой фазы (как у воды), поэтому $\mu(\text{тв.})$ увеличивается больше, чем $\mu(\text{ж.})$, так что температура плавления снижается.

в большей степени способствовать увеличению химического потенциала жидкости, чем твердого вещества. Как показано на рис. 6.9а, влияние давления в этом случае приводит к не очень существенному повышению температуры плавления. Исключением является вода, так как у нее $V_m(\text{ж.}) < V_m(\text{тв.})$, и при повышенных давлениях химический потенциал твердой фазы возрастет в большей степени, чем потенциал жидкости. В этом случае температура плавления немного понижается с увеличением давления (рис. 6.9б).

Пример 6.1. Оценка влияния давления на величину химического потенциала.

Рассчитайте изменения химических потенциалов льда и воды при увеличении давления от 1.00 до 2.00 бар при 0°C . Плотности льда и воды в этих условиях равны 0.917 и $0.999 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ соответственно.

Методика решения. Согласно уравнению (6.2), изменение химического потенциала несжимаемой фазы при изменении давления на Δp равно $\Delta\mu = V_m\Delta p$. Следовательно, для ответа на поставленный вопрос надо знать мольные объемы обеих фаз воды. Эти величины можно рассчитать, если известны плотности ρ и молярная масса M : $V_m = M/\rho$. В итоге получаем следующее выражение:

$$\Delta\mu = \frac{M\Delta p}{\rho}.$$

Переводим все данные в систему единиц СИ и учитываем, что $1 \text{ Па} \cdot \text{м}^3 = 1 \text{ Дж}$.

Ответ. Молярная масса воды равна $18.02 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ ($1.802 \times 10^{-2} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}$); следовательно,

$$\Delta\mu(\text{лед}) = \frac{(1.802 \times 10^{-2} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}) \times (1.0 \times 10^5 \text{ Па})}{917 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}} = +1.97 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$\Delta\mu(\text{вода}) = \frac{(1.802 \times 10^{-2} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}) \times (1.0 \times 10^5 \text{ Па})}{999 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}} = +1.80 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Примечание. С ростом температуры химический потенциал льда растет быстрее, чем потенциал жидкости; поэтому, если две фазы первоначально находились в равновесии при 1 бар, с увеличением давления до 2 бар лед начинает плавиться.

Упражнение 6.1. Оцените, как повлияет на равновесие жидкого и твердого диоксида углерода увеличение давления на 1.00 бар. Молярная масса $44.0 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, плотности равны 2.35 и $2.50 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ соответственно.

$$[\Delta\mu(\text{ж.}) = +1.87 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}, \Delta\mu(\text{тв.}) = +1.76 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}; \text{твердая фаза станет более устойчивой}]$$

в) Влияние внешнего давления на давление насыщенного пара вещества

Если внешнее давление приложено к конденсированной фазе вещества, давление его насыщенного пара возрастает: молекулы как бы выдавливаются из фазы и переходят в газ. Внешнее давление может быть создано посредством механических напряжений либо путем нагнетания инертного газа (рис. 6.10); во втором случае давление насыщенного пара будет представлять собой парциальное давление пара, равновесного с конденсированной фазой, и говорят о **парциальном давлении пара** вещества. При таком подходе возникает одна проблема (которая здесь не рассматривается): если конденсированной фазой является жидкость, то создающий давление газ может растворяться в ней и

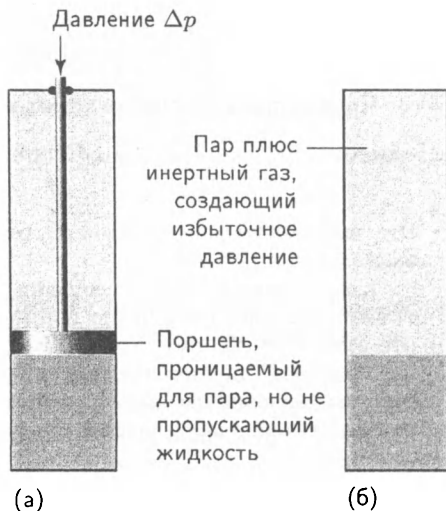


Рис. 6.10. Два способа создания избыточного давления в конденсированной фазе: механическое сжатие конденсированной фазы (а) и нагнетание инертного газа в паровую фазу. (б) Давление пара конденсированной фазы увеличивается при создании дополнительного давления.

изменять ее свойства. Есть и другая проблема, связанная с так называемой **газовой сольватацией**, когда молекулы газа вблизи поверхности раздела фаз притягивают к себе избыточное количество молекул жидкости.

Количественное соотношение между давлением насыщенного пара p при наличии внешнего давления ΔP и давлением пара p^* в его отсутствие имеет вид

$$p = p^* e^{V_m \Delta P / RT}. \quad (6.3a)$$

Это выражение показывает, как увеличивается давление насыщенного пара вещества при увеличении внешнего давления. Если $\frac{V_m \Delta P}{RT} \ll 1$, показательную функцию¹⁾ в правой части уравнения (6.3a) можно приближенно приравнять выражению $1 + \frac{V_m \Delta P}{RT}$. Тогда

$$p \approx p^* \left(1 + \frac{V_m \Delta P}{RT} \right).$$

Преобразуя это выражение, получаем

$$\frac{p - p^*}{p^*} \approx \frac{V_m \Delta P}{RT}. \quad (6.36)$$

Обоснование 6.1.

Рассчитаем давление насыщенного пара жидкости, подвергнутой внешнему давлению, используя условие равновесия в виде равенства химических потенциалов: $\mu(\text{ж.}) = \mu(\text{газ})$. Из этого уравнения следует, что при любых изменениях, не нарушающих состояние равновесия, результирующие изменения химических потенциалов $\mu(\text{ж.})$ и $\mu(\text{газ})$ должны быть равны; следовательно, можно написать $d\mu(\text{газ}) = d\mu(\text{ж.})$. Когда действующее на жидкость давление P увеличивается на dP , химический потенциал жидкости изменяется на $d\mu(\text{ж.}) = V_m(\text{ж.}) dP$. Химический потенциал газа изменяется на $d\mu(\text{газ}) = V_m(\text{газ}) dp$, где dp — искомое изменение давления насыщенного пара. Если считать газ идеальным, его мольный объем можно выразить через давление ($V_m(\text{газ}) = RT/p$) и написать выражение

$$d\mu(\text{газ}) = \frac{RT dp}{p}.$$

Приравнявая изменения химических потенциалов пара и жидкости, получаем

$$\frac{RT dp}{p} = V_m(\text{ж.}) dP.$$

Это выражение можно проинтегрировать, если известны пределы интегрирования.

Когда дополнительное давление на жидкость отсутствует, давление P (испытываемое жидкостью) равно нормальному давлению насыщенного пара p^* ; так что если $P = p^*$, то и $p = p^*$. Когда жидкость подвергается дополнительному давлению ΔP , полное давление представляет собой сумму $P = p + \Delta P$, где p — искомое давление насыщенного пара вещества. Влияние дополнительного давления на давление пара настолько мало, что можно пренебречь разницей между p

¹⁾ Вычисления с показательными функциями упрощаются если учесть, что $e^x = 1 + x + \frac{1}{2}x^2 + \dots$. Если $x \ll 1$, хорошим приближением является формула $e^x = 1 + x$.

и p^* и в качестве верхнего предела интегрирования использовать $p^* + \Delta P$. Искомый интеграл

$$RT \int_{p^*}^p \frac{dp}{p} = \int_{p^*}^{p^* + \Delta P} V_m(\text{ж.}) dP.$$

Предположим, что в небольшом интервале давлений мольный объем жидкости остается постоянным. Выносим его за знак интеграла и проводим интегрирование. Получаем

$$RT \ln \frac{p}{p^*} = V_m(\text{ж.}) \Delta P.$$

Полученное выражение преобразуется в уравнение (6.3а).

Пояснение 6.1.

Для воды (плотность которой равна $0.997 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ при 25°C и мольный объем составляет соответственно $18.1 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$) при увеличении давления на 10 бар

$$\frac{V_m \Delta P}{RT} = \frac{(1.81 \times 10^{-5} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}) \times (1.0 \times 10^6 \text{ Па})}{(8.3145 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}) \times (298 \text{ К})} = 7.3 \times 10^{-3}.$$

Здесь мы использовали соотношение $1 \text{ Дж} = 1 \text{ Па} \cdot \text{м}^3$. Так как $V_m \Delta P / RT \ll 1$, можно использовать уравнение (6.3б). В результате получаем $(p - p^*) / p^* = 7.3 \times 10^{-3}$, т. е. в этих условиях давление пара воды увеличивается на 0.73%.

Упражнение 6.2. Покажите, как влияет на давление насыщенного пара бензола при 25°C увеличение внешнего давления на 100 бар; плотность бензола равна $0.879 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

[43%; так как изменение существенно, используйте уравнение (6.3а)]

6.6. Положение фазовых границ

Положение линий фазового равновесия (фазовых границ) можно определить (т. е. рассчитать температуры и давления, при которых две фазы равновесно сосуществуют), если использовать тот факт, что при равновесии химические потенциалы фаз должны быть равны. Если две фазы α и β находятся в состоянии равновесия, то

$$\mu_\alpha(p, T) = \mu_\beta(p, T). \quad (6.4)$$

Решение этого уравнения дает в явном виде зависимость p от T , т. е. уравнение линии фазового равновесия.

а) Наклоны линий фазового равновесия

Оказывается, проще всего обсуждать положение линий фазового равновесия, оперируя значениями производных dp/dT , т. е., анализируя наклоны линий фазового равновесия.

Предположим, что изменения p и T бесконечно малы, так что обе фазы α и β по-прежнему остаются в состоянии равновесия. Первоначально химические потенциалы фаз равны (так как фазы находятся в равновесии). Они остаются равными и при переходе к любой другой точке линии фазового равновесия

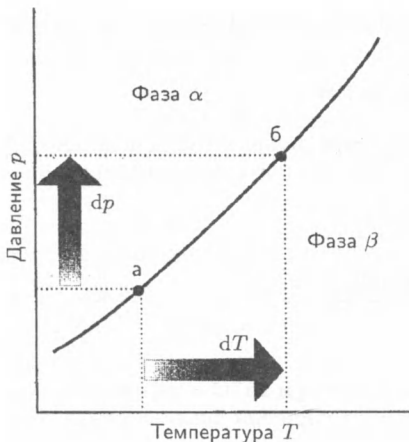


Рис. 6.11. Увеличение давления в равновесной двухфазной системе (точка а) приводит к нарушению равновесия. Оно может быть восстановлено путем изменения температуры, т. е. при перемещении фигуративной точки в положение б. Следовательно, существует соотношение между dp и dT , которое гарантирует, что система останется в состоянии равновесия при изменении любой из переменных.

(т. е. при изменении p и T), так как при этом сохраняется состояние равновесия (рис. 6.11). Следовательно, изменения химических потенциалов двух фаз должны быть равны, и можно написать $d\mu_\alpha = d\mu_\beta$. Согласно уравнению (5.9), для каждой фазы

$$d\mu = -S_m dT + V_m dp.$$

Следовательно,

$$-S_{\alpha,m} dT + V_{\alpha,m} dp = -S_{\beta,m} dT + V_{\beta,m} dp.$$

Здесь $S_{\alpha,m}$ и $S_{\beta,m}$ — мольные энтропии обеих фаз, $V_{\alpha,m}$ и $V_{\beta,m}$ — их мольные объемы. Отсюда получаем выражение

$$(V_{\beta,m} - V_{\alpha,m}) dp = (S_{\beta,m} - S_{\alpha,m}) dT, \quad (6.5)$$

которое преобразуется в **уравнение Клапейрона**

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{trs}} S}{\Delta_{\text{trs}} V}. \quad (6.6)$$

В этом уравнении $\Delta_{\text{trs}} S = S_{\beta,m} - S_{\alpha,m}$ и $\Delta_{\text{trs}} V = V_{\beta,m} - V_{\alpha,m}$ — изменения энтропии и объема при фазовом переходе. Уравнение Клапейрона описывает наклон линии фазового равновесия и применимо к любым фазовым переходам в индивидуальных веществах. Отметим, что термодинамические данные могут использоваться для прогнозирования вида фазовых диаграмм и понимания их конфигурации. Другое практическое применение изложенного материала — оценка изменения температур плавления и кипения веществ при изменении внешнего давления.

б) Равновесие жидкость–твердое вещество

Плавление происходит при определенной температуре T и сопровождается изменением мольной энтальпии $\Delta_{\text{fus}}H$. Мольная энтропия плавления при температуре T равна соответственно $\Delta_{\text{fus}}H/T$ (см. разд. 4.3а), и уравнение Клапейрона можно написать в виде

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T\Delta_{\text{fus}}V}, \quad (6.7)$$

где $\Delta_{\text{fus}}V$ — изменение мольного объема при плавлении. Энтальпия плавления — величина положительная (исключение составляет только гелий-3); изменение объема обычно неотрицательно и практически всегда незначительно. Следовательно, линия фазового равновесия имеет крутой положительный наклон dp/dT (рис. 6.12).

Уравнение линии фазового равновесия может быть получено путем интегрирования dp/dT в предположении независимости $\Delta_{\text{fus}}H$ и $\Delta_{\text{fus}}V$ от температуры и давления. Если температура плавления равна T^* при давлении p^* и T при давлении p , то требуемый интеграл имеет вид

$$\int_{p^*}^p dp = \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{\Delta_{\text{fus}}V} \int_{T^*}^T \frac{dT}{T}.$$

Таким образом получаем приближенное уравнение линии равновесия твердое вещество–жидкость:

$$p \approx p^* + \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{\Delta_{\text{fus}}V} \ln \frac{T}{T^*}. \quad (6.8)$$

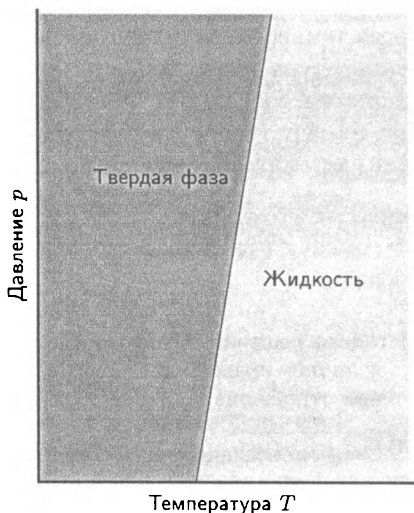


Рис. 6.12. Типичная линия фазового равновесия твердое вещество–жидкость идет круто вверх и вправо. Такой ход линии соответствует повышению температуры плавления с увеличением давления, что характерно для большинства веществ.

Первоначально это уравнение было получено Джеймсом Томсоном, братом Вильяма Томсона, лорда Кельвина. Если значения T и T^* близки, то можно воспользоваться разложением в ряд логарифмической функции

$$\ln \frac{T}{T^*} = \ln \left(1 + \frac{T - T^*}{T^*} \right) \approx \frac{T - T^*}{T^*},$$

так как $\ln(1 + x) \approx x$ при $x \ll 1$. Подставляя это выражение в формулу (6.8), получаем

$$p \approx p^* + \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T^* \Delta_{\text{fus}}V} (T - T^*). \quad (6.9)$$

Это уравнение описывает крутую прямую линию в координатах p от T (см. рис. 6.12).

в) Равновесие жидкость–пар

Обозначим энтропию испарения при температуре T через $\Delta_{\text{vap}}H/T$; тогда уравнение Клапейрона для линии равновесия жидкость–пар имеет вид

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T \Delta_{\text{vap}}V}. \quad (6.10)$$

Энтальпия испарения положительна; изменение объема $\Delta_{\text{vap}}V$ положительно и значительно. Следовательно, производная dp/dT тоже должна быть положительной, но она намного меньше, чем в случае равновесия твердая фаза–жидкость. Поскольку обратная ей величина dT/dp значительна, температура кипения более чувствительна к изменению давления, чем температура плавления.

Для пояснения уравнения (6.10) рассмотрим приготовление пищи в закрытом сосуде, снабженном клапаном, который открывается, когда давление пара внутри сосуда становится больше наружного давления. По мере нагревания жидкости давление пара воды увеличивается; кипение наступает в тот момент, когда температура достигает значения, при котором открывается клапан. Эта температура выше той, при которой закипела бы жидкость, находящаяся в открытом сосуде при атмосферном давлении. В результате пища готовится при температуре, существенно превышающей 100°C , и поэтому процесс варки занимает гораздо меньше времени¹⁾.

Пример 6.2. Оценка влияния давления на температуру кипения.

Оцените, как изменяется температура кипения жидкости при повышении давления.

Методика решения. Чтобы воспользоваться уравнением (6.10), необходимо оценить величину правой части этого уравнения. Согласно правилу Трутона, в точке кипения отношение $\Delta_{\text{vap}}H/T$ есть величина приблизительно постоянная (разд. 4.3а).

¹⁾ Скорости реакций, протекающих в процессе приготовления пищи, как и скорости большинства других реакций, возрастают при повышении температуры. Температурная зависимость скоростей химических реакций рассматривается в гл. 25.

Так как мольный объем газа гораздо больше мольного объема жидкости, получаем

$$\Delta_{\text{vap}} V = V_{\text{m}}(\text{газ}) - V_{\text{m}}(\text{ж.}) \approx V_{\text{m}}(\text{газ}).$$

Предположим, что пар подчиняется уравнению состояния идеального газа, по которому рассчитывается значение $V_{\text{m}}(\text{газ})$ (что вполне допустимо по крайней мере при низких давлениях).

Ответ. Постоянная Трутона равна $85 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Мольный объем идеального газа составляет приблизительно $25 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ при давлении 1 атм и температуре, близкой к комнатной. Следовательно,

$$\frac{dp}{dT} \approx \frac{85 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}}{25 \times 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}} = 3.4 \times 10^3 \text{ Па} \cdot \text{К}^{-1}.$$

В атмосферах это составляет приблизительно $0.034 \text{ атм} \cdot \text{К}^{-1}$, т. е. $\frac{dT}{dp} = 29 \text{ К} \cdot \text{атм}^{-1}$. Таким образом, при изменении давления на $+0.1 \text{ атм}$ температура кипения меняется приблизительно на $+3 \text{ К}$.

Упражнение 6.3. Используя данные табл. 4.2, оцените значение $\frac{dT}{dp}$ для воды в нормальной точке кипения. Насыщенный пар считать идеальным газом, т. е. $V_{\text{m}}(\text{газ}) = RT/p$.

[$28 \text{ К} \cdot \text{атм}^{-1}$]

Так как мольный объем газа намного больше мольного объема жидкости, можно принять, что $\Delta_{\text{vap}} V \approx V_{\text{m}}(\text{газ})$ (см. пример 6.2). Более того, если газ считать идеальным, то $V_{\text{m}}(\text{газ}) = RT/p$. С учетом этих двух допущений уравнение Клапейрона принимает вид

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T(RT/p)}.$$

Дальнейшие преобразования приводят к уравнению Клаузиуса—Клапейрона, описывающего зависимость давления пара вещества от температуры:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{RT^2}. \quad (6.11)^\circ$$

(Здесь использовано соотношение $dx/x = d \ln x$.) Как и уравнение Клапейрона, уравнение Клаузиуса—Клапейрона важно для понимания структуры фазовых диаграмм, в первую очередь расположения и наклона линий равновесия жидкость—пар и твердая фаза—пар. Практическая значимость этого уравнения определяется возможностью прогнозировать, как меняется давление пара вещества с изменением температуры и как меняется температура кипения с изменением давления. Например, если принять, что энтальпия испарения не зависит от температуры, и проинтегрировать обе части последнего равенства, то получится следующее выражение:

$$p = p^* e^{-\chi}, \quad \chi = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right), \quad (6.12)^\circ$$

где p^* и p — давления пара при температурах T^* и T соответственно. Уравнение (6.12) описывает линию фазового равновесия жидкость—пар, изображенную на рис. 6.13. Линия обрывается в критической точке, так как выше T_c жидкость не существует.

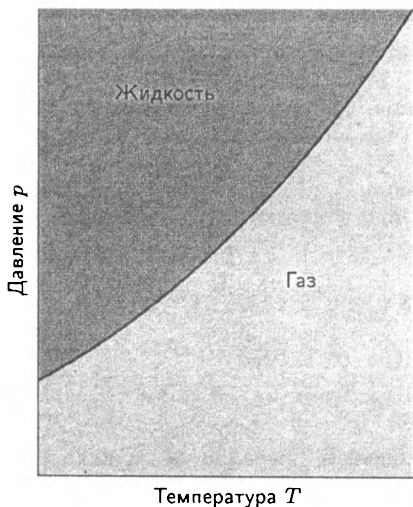


Рис. 6.13. Типичная линия фазового равновесия жидкость–пар. Эту линию можно рассматривать как график зависимости давления пара от температуры. Обратите внимание, что иногда для изображения фазовой диаграммы используют логарифмическую шкалу давлений; в этом случае фазовая граница выгнута в другую сторону. Эта линия фазового равновесия заканчивается в критической точке на рисунке не изображена).

Пояснение 6.2.

С помощью уравнения (6.12) можно рассчитать давление пара жидкости при любой температуре, если известна ее нормальная точка кипения (т. е. температура, при которой давление пара равно 1 атм или 760 мм рт. ст.) и энтальпия испарения. Так, нормальная точка кипения бензола равна 80°C (353 К) и $\Delta_{\text{вар}}H^\ominus = 30.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см. табл. 2.3). Чтобы рассчитать давление пара при 20°C (293 К), надо написать

$$\chi = \frac{3.08 \times 10^4 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}}{8.3145 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}} \left(\frac{1}{293 \text{ К}} - \frac{1}{353 \text{ К}} \right) = 2.149.$$

Подставляем это значение в уравнение (6.12) и принимаем $p^* = 760 \text{ мм рт. ст.}$ В результате получается 89 мм рт. ст.; измеренная величина давления составляет 75 мм рт. ст.

г) Равновесие твердая фаза–пар

Единственное различие между этим и предыдущим случаем состоит в замене энтальпии испарения на энтальпию сублимации $\Delta_{\text{суб}}H$. Так как энтальпия сублимации больше энтальпии испарения, кривая сублимации должна, в соответствии с уравнением Клаузиуса–Клапейрона, иметь больший наклон, чем кривая испарения в окрестности тройной точки (рис. 6.14).

6.7. Классификация фазовых переходов по Эренфесту

Существует много различных типов фазовых переходов: от обычного плавления или испарения до менее знакомых нам превращений в конденсированной фазе, таких как переходы проводник–сверхпроводник и жидкость–сверхтекучая жидкость. Ниже будет показано, что с помощью термодинамических свойств веществ (например, анализируя поведение химического потенциала) можно провести классификацию фазовых переходов. Первым такую

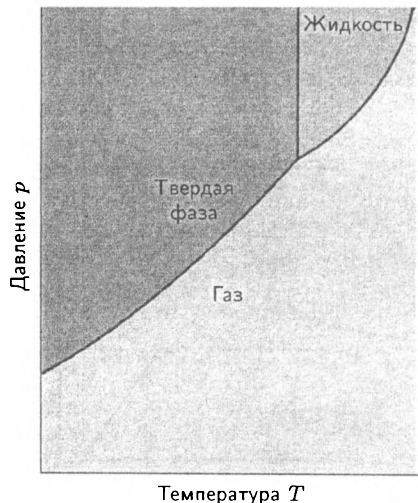


Рис. 6.14. Вблизи точки пересечения линий фазового равновесия (тройной точки) линия равновесия твердое вещество–газ имеет больший наклон, чем линия равновесия жидкость–газ, так как энтальпия сублимации больше энтальпии испарения, а температуры, входящие в уравнение Клаузиуса–Клапейрона, имеют близкие значения.

классификационную схему предложил Пауль Эренфест, названную в его честь **классификацией по Эренфесту**.

Многие фазовые превращения, например плавление и испарение, сопровождаются изменениями энтальпии и объема. Значения этих термодинамических величин определяют наклоны линий химических потенциалов фаз с обеих сторон от точки фазового перехода. Так, если фаза α превращается в фазу β , то

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial p}\right)_T &= V_{\beta,m} - V_{\alpha,m} = \Delta_{\text{trs}}V, \\ \left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T}\right)_p &= -S_{\beta,m} + S_{\alpha,m} = -\Delta_{\text{trs}}S = -\frac{\Delta_{\text{trs}}H}{T_{\text{trs}}}. \end{aligned} \tag{6.13}$$

Так как $\Delta_{\text{trs}}V$ и $\Delta_{\text{trs}}H$ при плавлении и испарении имеют ненулевые значения, наклоны линий, представляющих зависимости химического потенциала от температуры или давления, будут различными с разных сторон от точки фазового перехода (рис. 6.15а). Другими словами, первые производные химических потенциалов по давлению или температуре при фазовом превращении претерпевают разрыв.

Переход, при котором первые производные по температуре изменяются скачком, называется **фазовым переходом первого рода**. Изобарная теплоемкость вещества C_p численно равна тангенсу угла наклона кривой зависимости энтальпии от температуры. При фазовом переходе первого рода бесконечно малое изменение температуры приводит к конечному изменению H . Следовательно, в точке перехода теплоемкость должна стремиться к бесконечности. С точки зрения физики процесса это означает, что подводимая к системе теплота используется не для нагревания вещества, а для осуществления фазового перехода. Например, вода кипит при неизменной температуре, несмотря на подвод теплоты.

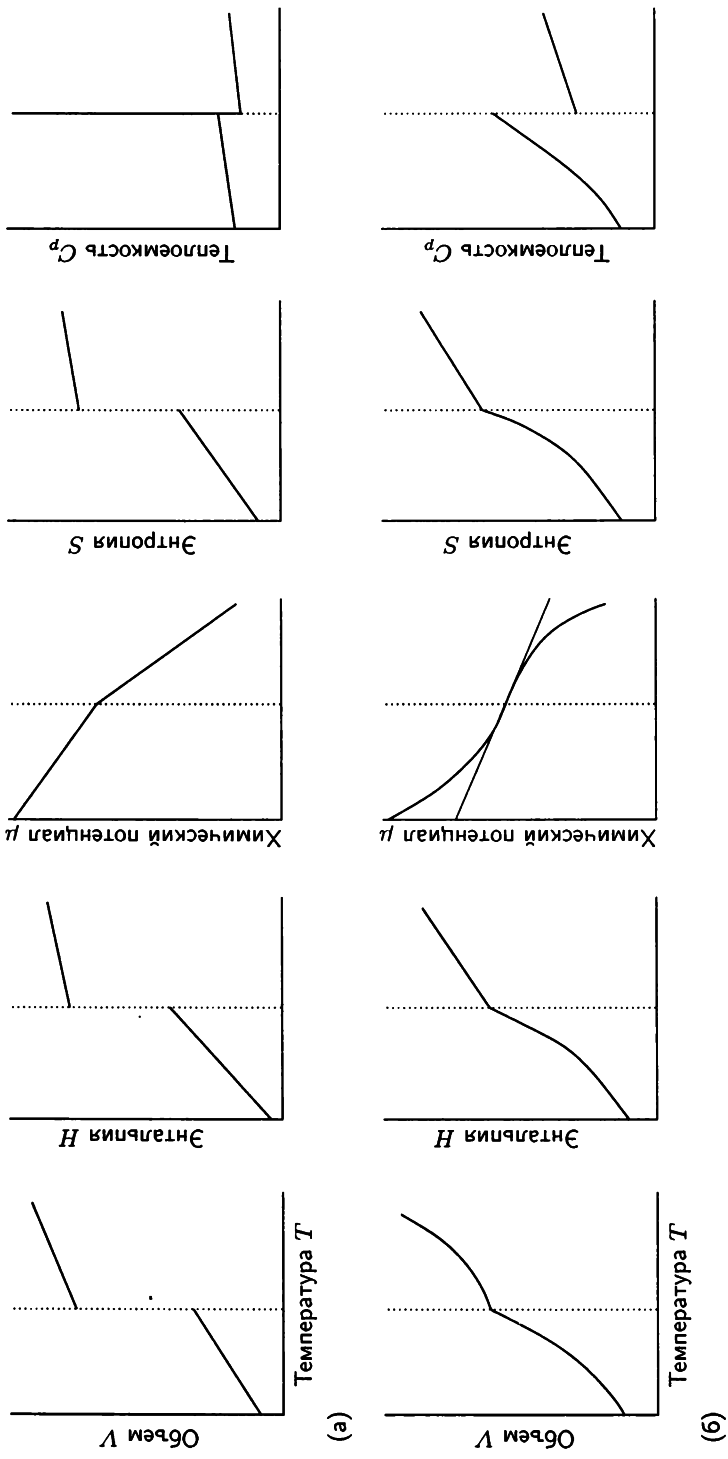


Рис. 6.15. Изменения термодинамических величин, сопровождающие фазовые переходы первого (а) и второго (б) рода.

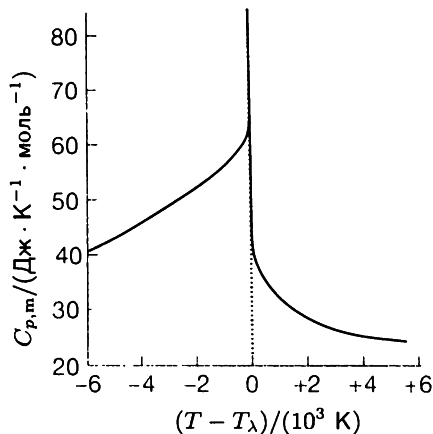


Рис. 6.16. λ -Кривая гелия, где теплоемкость стремится к бесконечности. Вид этой кривой определяет название « λ -переход».

Согласно классификации Эренфеста, **фазовым переходом второго рода** называют такой переход, при котором первая производная μ по температуре непрерывна, а вторая изменяется скачком. Если первая производная непрерывна (на графике этому соответствует общая касательная к кривой химического потенциала в точке перехода), то и объем, и энтропия (следовательно, и энтальпия) при фазовом превращении не изменяются (рис. 6.15б). Кривая теплоемкости при этом претерпевает разрыв, но, в отличие от перехода первого рода, она не стремится к бесконечности. В качестве примера фазового перехода второго рода можно привести переход металлов в сверхпроводящее состояние при низких температурах.

Название **λ -переход** используют в тех случаях, когда теплоемкость в точке перехода стремится к бесконечности, но превращение нельзя классифицировать как фазовый переход первого рода. Как правило, теплоемкость таких систем начинает заметно возрастать задолго до температуры перехода (рис. 6.16), и форма кривой теплоемкости напоминает греческую букву лямбда. К переходам такого рода относятся процессы разупорядочения в сплавах, переход из ферромагнитного состояния в парамагнитное, переход жидкого гелия в сверхтекучее состояние.

Молекулярная интерпретация 6.1.

Один из типов фазовых переходов второго рода связан с изменением симметрии кристаллической решетки. Предположим, что расположение атомов в твердой фазе аналогично изображенному на рис. 6.17а, где два параметра элементарной ячейки равны между собой, но меньше третьего. Подобная кристаллическая структура классифицируется как тетрагональная (см. разд. 23.1). Предположим, что при повышении температуры два меньших параметра увеличиваются в большей степени, чем третий. Может наступить момент, когда все три параметра станут равны. Этому состоянию соответствует кубическая симметрия кристалла (рис. 6.17б). При дальнейшем возрастании температуры кристалл будет расширяться изотропно по всем трем направлениям (так как теперь они стали равноценными). Произошел фазовый переход от тетрагональной структуры к кубической. При этом не наблюдалось скачкообразных изменений ни в энергии

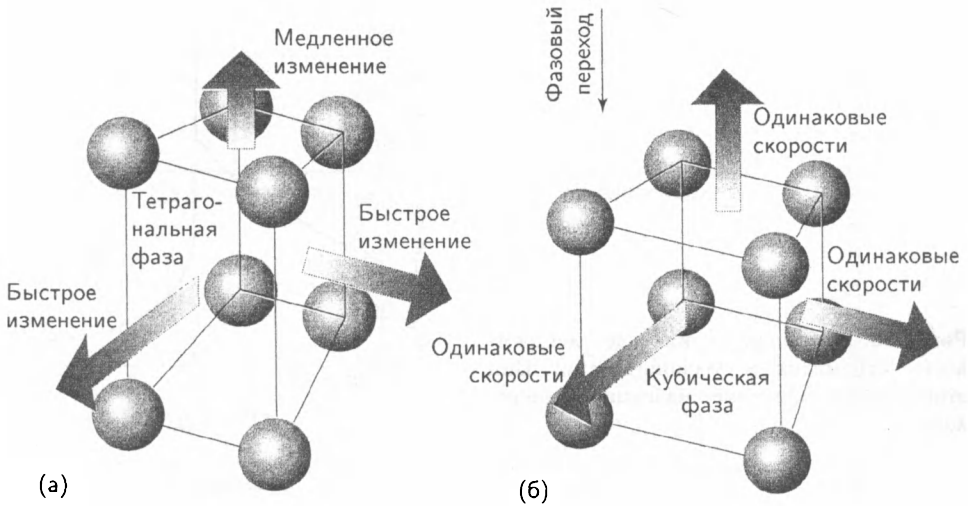


Рис. 6.17. Вариант фазового перехода второго рода: (а) тетрагональная фаза расширяется в одном направлении медленнее, чем в двух других, превращаясь в кубическую фазу; (б) после возрастания температуры до определенного значения кристаллическая решетка начинает расширяться во всех трех направлениях одинаково. Так как при температуре перехода не происходит перегруппировки атомов, энтальпия перехода равна нулю.

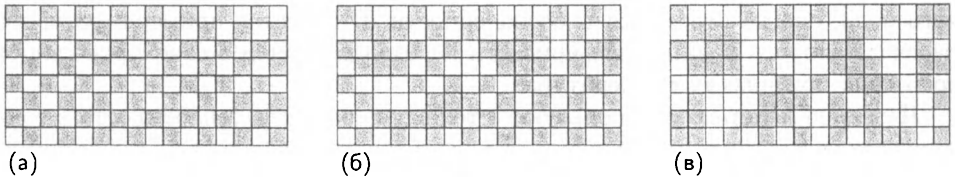


Рис. 6.18. Переход порядок–беспорядок. (а) При $T = 0$ реализуется состояние идеального порядка, когда атомы разного рода занимают строго определенные позиции. (б) При увеличении температуры атомы меняются местами, так что в матрице фазы образуются области атомов каждого рода; исходный порядок сохраняется частично. (в) При температуре фазового перехода и выше области из одинаковых атомов располагаются случайным образом по всему образцу.

взаимодействия атомов, ни в объеме кристалла, и поэтому этот переход нельзя рассматривать как фазовый переход первого рода.

Примером λ -перехода является процесс разупорядочения в β -латуни (CuZn). Низкотемпературная фаза представляет собой строго упорядоченную структуру, в которой чередуются атомы Cu и Zn . В высокотемпературной фазе атомы распределены случайным образом (рис. 6.18). При $T = 0$ порядок идеален, с повышением температуры начинают появляться разупорядоченные области. Эти области образуются из-за кооперативного характера фазового перехода: если два атома помещены вместе, это облегчает перемещение их ближайших соседей. Разупорядоченные области растут и сливаются при температуре фазового перехода (742 К). Теплоемкость увеличивается по мере приближения к этой температуре, так как

из-за кооперативного характера фазового превращения более выгоден расход поступающей в систему теплоты на осуществление перехода, чем на усиление теплого движения молекул.

Физические свойства поверхности жидкости

До сих пор рассматривались свойства линий фазового равновесия на диаграмме состояний вещества. С точки зрения физики, граница раздела фаз представляет собой не просто поверхность как геометрическое место точек, где соприкасаются жидкость и твердая фаза или жидкость и газ. Это некоторая *физическая* граница, имеющая очень интересные и необычные свойства. В этом разделе более подробно будут рассмотрены свойства межфазной границы жидкость–газ, которая представляет особый интерес из-за своей подвижности. Твердые поверхности и их роль в катализе рассматриваются в гл. 28 (ч. 3).

6.8. Поверхностное натяжение

Жидкости стремятся принять форму с минимальной площадью поверхности, так как при этом максимальное число молекул оказывается в объеме фазы, где они окружены соседними частицами и могут взаимодействовать друг с другом. Капли жидкости стремятся к образованию сферических поверхностей, так как сфера — геометрическое тело с минимальным отношением площади поверхности к объему. Однако на систему могут действовать и другие силы, противодействующие тенденции достижения идеальной формы; так, под действием силы тяжести отдельные сферические капли превращаются в лужи или океаны.

Поверхностные явления можно характеризовать количественно с помощью энергий Гельмгольца и Гиббса. В основе такого подхода лежит представление о том, что для изменения площади поверхности на определенную величину необходимо совершить работу, вследствие чего изменяется энергия системы. Ранее уже говорилось, что работа, которую требуется совершить для изменения энергии системы, численно равна dA или dG (в зависимости от условий проведения процесса). Работа, которую надо произвести для изменения площади поверхности σ на бесконечно малую величину $d\sigma$, пропорциональна $d\sigma$, и можно написать

$$dw = \gamma d\sigma. \quad [6.14]$$

Коэффициент пропорциональности γ называется **коэффициентом поверхностного натяжения**; его размерность — энергия/площадь, в системе СИ это джоуль на квадратный метр ($\text{Дж} \cdot \text{м}^{-2}$). Однако, как видно из табл. 6.1, значения γ обычно приводят в ньютонах на метр ($\text{Н} \cdot \text{м}^{-1}$, так как $1 \text{ Дж} = 1 \text{ Н} \cdot \text{м}$). Как уже говорилось, работу образования поверхности при постоянных объеме и температуре можно отождествить с изменением энергии Гельмгольца, поэтому

$$dA = \gamma d\sigma. \quad (6.15)$$

Таблица 6.1. Поверхностное натяжение некоторых жидкостей при 293 К^{а)}

	$\gamma/(\text{мН} \cdot \text{м}^{-1})^{\text{б)}}$
Бензол	28.88
Ртуть	472
Метанол	22.6
Вода	72.75

а) Дополнительные данные приведены в приложении 3 (ч. 3).

б) Учтите, что $1 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1} = 1 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$.

Так как энергия Гельмгольца уменьшается ($dA < 0$) при уменьшении площади ($ds < 0$), поверхность проявляет естественную тенденцию к сжатию. Это более формальный способ объяснения стремления жидкости к сокращению поверхности, чем данный в начале раздела.

Пример 6.3. Использование поверхностного натяжения.

Рассчитайте работу, которую необходимо совершить, чтобы, приподняв проволоку длиной l на высоту h , растянуть поверхность жидкости, как это изображено на рис. 6.19. Потенциальной энергией гравитации можно пренебречь.

Методика решения. В соответствии с уравнением (6.14), работа, затраченная на создание поверхности при постоянном коэффициенте поверхностного натяжения, может быть рассчитана как $w = \gamma\sigma$. Следовательно, для решения задачи необходимо найти удвоенную площадь поверхности прямоугольника, образующегося, когда проволока вытягивается из жидкости.

Ответ. Когда проволока длиной l перемещается на расстояние h , площадь образовавшейся поверхности жидкости равна удвоенной площади прямоугольника (так как есть две поверхности с каждой его стороны). В целом площадь поверхности жидкости увеличивается на $2lh$, и при этом совершается работа $2\gamma lh$.

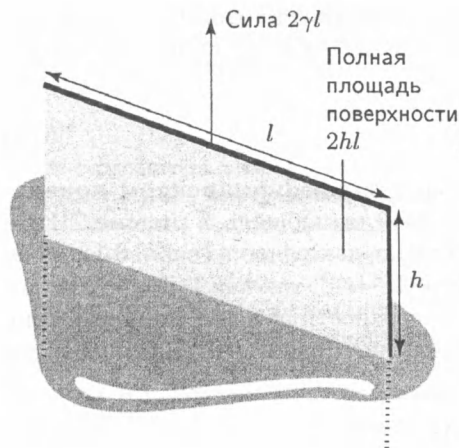


Рис. 6.19. Модель, использованная для расчета работы образования жидкой пленки при поднятии проволоки длиной l и растяжении поверхности до высоты h .

Примечание. Работу можно представить в виде произведения сила \times расстояние, которое в данном случае имеет вид $2\gamma l \times h$, где γl — сила, препятствующая перемещению проволоки длиной l . Вот почему γ называют натяжением и за единицу измерения принимают ньютон на метр ($\text{Н} \cdot \text{м}^{-1}$), тогда γl имеет размерность силы (Н).

Упражнение 6.4. Рассчитайте работу создания сферической капли жидкости радиусом r , если коэффициент поверхностного натяжения равен γ .

[$4\pi r^2 \gamma$]

6.9. Искривленные поверхности

Стремление к минимизации площади поверхности жидкости может привести к образованию изогнутых поверхностей, таких как у пузырьков. Ниже описываются два свойства, присущих только жидкости, которые являются следствиями искривления ее поверхности. Одно из них — зависимость давления пара жидкости от кривизны поверхности. Другое — капиллярный подъем (опускание) жидкости в узких трубках.

а) Пузыри, полости и капли

Пузырь — это некоторая область, в которой пар (а иногда и воздух) ограничен тонкой пленкой; **полость** — это пустое пространство в жидкости, заполненное паром. То, что обычно называют «пузырьками» в жидкости, строго говоря, является полостями. Настоящие пузыри имеют две поверхности (по одной с каждой стороны пленки), полости — только одну. Это различие проявляется при расчетах, так как приходится вводить множитель 2 при определении площади поверхности пузыря. **Капля** — это небольшое количество жидкости, находящееся в равновесии с окружающим ее паром (возможно, также и воздухом).

Давление на внутренней (вогнутой) стороне поверхности p_{in} всегда больше давления на внешней (выпуклой) стороне p_{out} . Соотношение между ними устанавливает **уравнение Лапласа**, вывод которого приведен в обосновании 6.2:

$$p_{\text{in}} = p_{\text{out}} + \frac{2\gamma}{r}. \quad (6.16)$$

Уравнение Лапласа показывает, что разница в давлениях стремится к нулю, если радиус кривизны поверхности стремится к бесконечности (поверхность становится плоской, см. рис. 6.20). Маленькие полости имеют небольшой радиус кривизны, поэтому разница давлений с разных сторон поверхности очень велика. Например, для «пузырька» (а в действительности полости) в шампанском радиусом 0.10 мм разность давлений равна приблизительно 1.5 кПа, и этого достаточно, чтобы выдерживать столб воды высотой 15 см.

Обоснование 6.2.

Полости в жидкости находятся в состоянии равновесия, если тенденция к уменьшению площади их поверхности компенсируется увеличивающимся при этом внутренним давлением. Если давление внутри полости радиусом r равно p_{in} , направленную наружу силу можно рассчитать по формуле

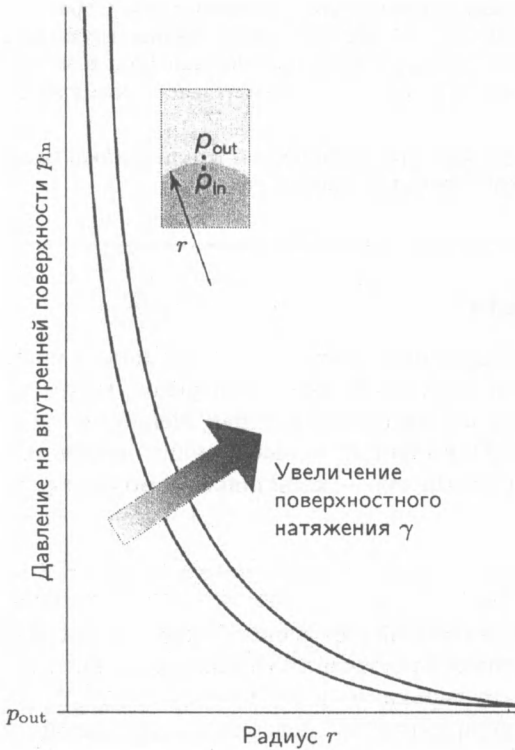


Рис. 6.20. Зависимость давления на внутренней стороне искривленной поверхности от радиуса поверхности при двух различных значениях коэффициента поверхностного натяжения.

давление \times площадь $= 4\pi r^2 p_{in}$. Сила, направленная внутрь, складывается из внешнего давления и поверхностного натяжения. Величина первого слагаемого равна $4\pi r^2 p_{out}$. Второе можно рассчитать следующим образом. Изменение площади поверхности при изменении радиуса сферы от r до $r + dr$ равно

$$d\sigma = 4\pi(r + dr)^2 - 4\pi r^2 = 8\pi r dr.$$

(Бесконечно малой величиной второго порядка $(dr)^2$ пренебрегаем.) Работа, совершаемая при соответствующем растяжении поверхности, равна

$$dw = 8\pi\gamma r dr.$$

Так как произведение сила \times расстояние есть работа, сила, препятствующая растяжению поверхности радиусом r на расстояние dr , равна

$$F = 8\pi\gamma r.$$

Итак, сила, действующая со стороны внешней поверхности, представляет собой сумму $4\pi r^2 p_{out} + 8\pi\gamma r$. При равновесии равнодействующая сил с обеих сторон поверхности равна нулю, поэтому можно написать выражение

$$4\pi r^2 p_{in} = 4\pi r^2 p_{out} + 8\pi\gamma r,$$

которое преобразуется в уравнение (6.16).

Как было показано в разд. 6.5, давление насыщенного пара жидкости зависит от приложенного к ней давления. Так как при искривлении поверхности давление увеличивается на $2\gamma/r$, величины давления пара над изогнутой и плоской поверхностями одной и той же жидкости должны различаться между собой. Заменяя ΔP в уравнении (6.3а) на $2\gamma/r$, получаем **уравнение Кельвина** для давления пара жидкости над каплей радиусом r :

$$p = p^* e^{2\gamma V_m / rRT}. \quad (6.17)$$

Аналогичное выражение можно написать и для давления пара внутри полости. Так как давление пара жидкости снаружи полости меньше, чем внутри, единственное отличие в формуле будет в знаке показателя степени.

б) Нуклеация

Для капель воды радиусом 1 мкм и 1 нм отношение p/p^* при 25 °С составляет приблизительно 1.001 и 3 соответственно. Второе число, хотя и достаточно велико, ненадежно, так как такой радиус капли меньше удесятеренного диаметра молекулы воды, и расчет весьма сомнителен. Первое число свидетельствует, что эффект обычно невелик; тем не менее он может иметь очень важные последствия.

Рассмотрим, например, образование облака. Теплый влажный воздух поднимается вверх в более холодные слои атмосферы. На некоторой высоте температура понижается настолько, что пар становится термодинамически неустойчивым по сравнению с жидкостью, поэтому должна происходить его конденсация с образованием облака жидких капель. На первом этапе процесса молекулы воды объединяются в микроскопические капли. Так как первоначально образовавшаяся капля очень мала, давление равновесного пара над ней весьма значительно. Следовательно, вместо роста капли происходит ее испарение. Этот эффект стабилизирует паровую фазу, так как стремление к конденсации перекрывается гораздо более сильной тенденцией к испарению. В таких случаях говорят о **пересыщенном** паре. Он термодинамически нестабилен относительно жидкости большого объема, но устойчив относительно малых капель, которые должны образоваться, прежде чем появится жидкая фаза макроскопического объема. Как следствие, простой (прямой) механизм образования жидкости не реализуется.

Но облака образуются, значит должен существовать и механизм их формирования. По-видимому, два основных процесса ответственны за это явление. В первом случае достаточно большое количество молекул объединяется в каплю таких размеров, что усиление испарения не играет роли. Вероятность образования таких **спонтанных центров нуклеации** настолько мала, что этот процесс не является доминирующим при формировании дождевых туч. Гораздо большее значение имеет присутствие мельчайших частиц пыли или других инородных тел. Эти частицы являются **ядрами конденсации**, так как обладают поверхностью, к которой прикрепляются молекулы воды.

Жидкости можно **перегреть** выше их температур кипения и **переохладить** ниже температуры замерзания. В каждом случае термодинамически

стабильное состояние не достигается из-за кинетической стабилизации нестабильной фазы при отсутствии центров нуклеации. Например, перегревание происходит из-за того, что внутри полости давление пара слишком мало, так что любая образующая полость не может существовать долго. С такой нестабильностью сталкиваются, когда не перемешивают нагреваемую в сосуде воду, и тогда она перегревается выше температуры кипения. Перегрев воды часто приводит к кипению с толчками, так как в результате нуклеации образуются достаточно большие пузыри, способные существовать. Чтобы обеспечить равномерное кипение при нормальной температуре кипения, надо обязательно ввести в жидкость центры нуклеации, например острые частицы стекла или пузырьки (полости) воздуха. В основе работы пузырьковой камеры — прибора для регистрации элементарных частиц — лежит образование центров кипения перегретого жидкого водорода под действием ионизирующего излучения.

6.10. Капиллярные явления

Подъем жидкости в капилляре (очень узкой трубке), относящийся к **капиллярным явлениям**, — это следствие существования поверхностного натяжения. Посмотрим, что происходит, когда стеклянный капилляр опускают в воду или любую другую жидкость, способную смачивать стенки сосуда. Энергия будет минимальной, если тонкая пленка жидкости покроет как можно большую поверхность стекла. Так как при этом пленка ползет вверх по внутренней стенке, поверхность жидкости внутри капилляра искривляется. Это значит, что давление ниже кривой мениска будет меньше атмосферного приблизительно на $2\gamma/r$, где r — радиус трубки, равный, как предполагается, радиусу образованной пленкой полусферы. Давление p под плоской поверхностью вне капилляра равно атмосферному, а под вогнутой поверхностью внутри трубки — только $p - 2\gamma/r$. Избыточное внешнее давление выталкивает жидкость вверх по капилляру до тех пор, пока не будет достигнуто состояние гидростатического равновесия (равные давления на равной высоте) (рис. 6.21).

а) Капиллярный подъем

Давление, создаваемое столбом жидкости плотностью ρ и высотой h , равно

$$p = \rho gh. \quad (6.18)$$

При равновесии этому гидростатическому давлению соответствует разность давлений $2\gamma/r$. Следовательно, высоту столба жидкости при равновесии можно рассчитать, приравнявая $2\gamma/r$ и ρgh ; в результате получаем

$$h = \frac{2\gamma}{\rho gr}. \quad (6.19)$$

Используя это простое выражение, можно довольно точно определить коэффициент поверхностного натяжения жидкостей. Как видно из рис. 6.22, его величина уменьшается при увеличении температуры.

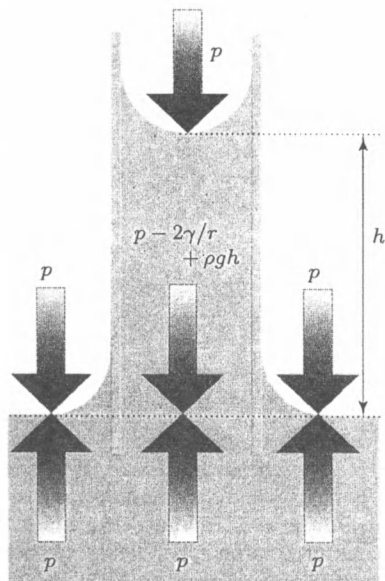


Рис. 6.21. Когда капилляр опускают в жидкость, она поднимается по стенкам, так что ее поверхность искривляется. Давление под мениском меньше атмосферного на $2\gamma/r$. Давление на одинаковых уровнях равны, так что гидростатическое давление (равное ρgh) компенсирует разницу давлений, возникающую при искривлении поверхности.

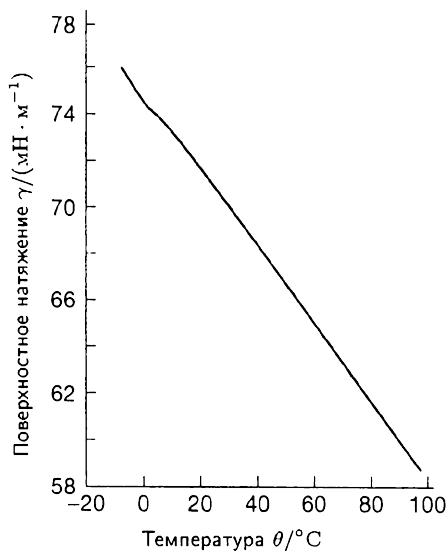


Рис. 6.22. Изменение поверхностного натяжения воды при увеличении температуры.

Пояснение 6.3.

Если вода при 25°C поднимается на 7.36 см в капилляре, радиус которого равен 0.20 мм, то коэффициент поверхностного натяжения воды при этой температуре равен

$$\begin{aligned}\gamma &= \frac{1}{2} \rho gh r \\ &= \frac{1}{2} \times (997.1 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}) \times (9.81 \text{ м} \cdot \text{с}^{-2}) \times (7.36 \times 10^{-2} \text{ м}) \times (2.0 \times 10^{-4} \text{ м}) \\ &= 72 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}.\end{aligned}$$

Здесь использовано соотношение $1 \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2} = 1 \text{ Н}$.

Если силы адгезии между жидкостью и материалом капилляра слабее, чем силы когезии внутри жидкости (как, например, у ртути в стеклянной трубке), то жидкость в трубке отходит от стенок. В этом случае образуется выпуклая поверхность, в верхней точке которой внешнее давление будет меньше, чем давление со стороны жидкости. Чтобы давления на одинаковой глубине уравнились, поверхность жидкости в капилляре должна понизиться. Тогда компенсируется повышенное давление, возникающее из-за такого искривления

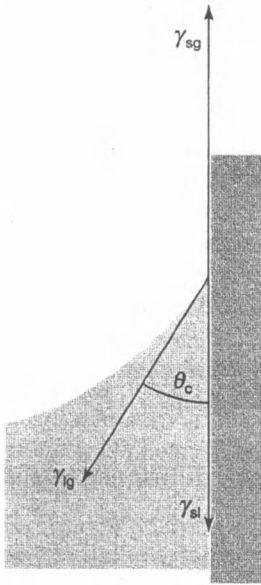


Рис. 6.23. Равновесие сил, определяющее угол смачивания θ_c .

поверхности жидкости. Эта компенсация приводит к опусканию жидкости в капилляре.

б) Угол смачивания

Во многих случаях угол между краем мениска и стенкой сосуда отличен от нуля. Если угол смачивания равен θ_c , то уравнение (6.19) следует видоизменить, умножив правую часть на $\cos \theta_c$.

Происхождение угла смачивания можно объяснить с точки зрения равновесия сил вдоль линии соприкосновения жидкой и твердой поверхностей (рис. 6.23). Обозначим через γ_{sg} , γ_{sl} , и γ_g соответственно коэффициенты поверхностного натяжения на границах раздела твердая фаза–газ, твердая фаза–жидкость и жидкость–газ (по сути это энергии, необходимые для создания единицы поверхности каждой из соприкасающихся фаз). Тогда действующие по вертикали силы будут уравниваться друг друга, если

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_g \cos \theta_c. \quad (6.20)$$

Решая это уравнение относительно косинуса угла смачивания, получаем

$$\cos \theta_c = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_g}. \quad (6.21)$$

Если учесть, что работа адгезии жидкости к твердому телу (на единицу поверхности контакта) равна

$$w_{ad} = \gamma_{sg} + \gamma_g - \gamma_{sl}, \quad (6.22)$$

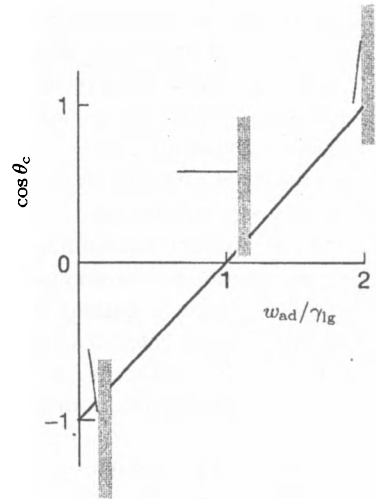


Рис. 6.24. Зависимость угла смачивания (на рисунке соответствует положению указателя семафора) от отношения w_{ad}/γ_g .

то уравнение (6.21) можно написать в виде

$$\cos \theta_c = \frac{w_{ad}}{\gamma_g} - 1. \quad (6.23)$$

Из полученного выражения видно, что жидкость полностью покрывает (смачивает) поверхность (этому соответствует условие $0 < \theta_c < 90^\circ$), если $1 < w_{ad}/\gamma_g < 2$ (рис. 6.24). Жидкость не смачивает поверхность ($90^\circ < \theta_c < 180^\circ$), если $0 < w_{ad}/\gamma_g < 1$. Для ртути, соприкасающейся с поверхностью стекла, $\theta_c = 140^\circ$, что соответствует $w_{ad}/\gamma_{lg} = 0.23$; это значение указывает, что работа адгезии ртути к стеклу сравнительно невелика из-за сильных когезионных взаимодействий внутри самой ртути.

Перечень основных понятий

Фазовые диаграммы

6.1 Стабильность фаз

- фаза — состояние материи, которая однородна по химическому составу и физическому состоянию
- фазовый переход — самопроизвольное превращение одной фазы в другую
- температура фазового перехода — температура, при которой две фазы находятся в равновесии

6.2 Фазовые границы

- фазовая диаграмма — диаграмма, изображающая области давлений и температур, при которых стабильны различные фазы
- фазовая граница — линия, разделяющая на фазовой диаграмме области устойчивости сосуществующих фаз

- давление насыщенного пара — давление пара, находящегося в равновесии с конденсированной (обычно жидкой) фазой
- давление пара при сублимации — давление пара над твердой фазой
- кипение — состояние свободного испарения в объеме жидкости
- температура кипения — температура, при которой давление пара жидкости становится равным атмосферному
- нормальная точка кипения — точка кипения при внешнем давлении 1 атм
- стандартная точка кипения — точка кипения при внешнем давлении 1 бар
- критическая температура — температура, при которой исчезает видимая граница раздела жидкости и пара и выше которой жидкость не существует ни при каких давлениях
- критическое давление — давление пара в критической точке
- сверхкритический флюид — плотная текучая фаза выше критической температуры
- температура плавления (температура замерзания) — температура, при которой при заданном давлении равновесно сосуществуют жидкая и твердая фазы вещества
- нормальная точка плавления (или замерзания) — температура плавления при давлении 1 атм
- стандартная точка плавления (или замерзания) — температура плавления при давлении 1 бар
- тройная точка — точка на фазовой диаграмме, в которой равновесно сосуществуют три фазы вещества

6.3 Три типичные фазовые диаграммы

- интерпретация фазовой диаграммы воды
- интерпретация фазовой диаграммы диоксида углерода
- интерпретация фазовой диаграммы гелия
- λ -линия — фазовая граница между нормальной и сверхтекучей жидкостью
- сверхтекучий гелий — жидкая фаза с нулевой вязкостью

Фазовая стабильность и фазовые переходы

- химический потенциал (чистого вещества) — это мольная энергия Гиббса:
 $\mu = G_m$

6.4 Термодинамический критерий равновесия

- равенство химических потенциалов компонентов при равновесии

6.5 Условия стабильности фаз

- зависимость химического потенциала от температуры $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S_m$
- зависимость химического потенциала от давления $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_m$

- парциальное давление пара — парциальное давление пара компонента в газовой смеси, равновесной с конденсированной фазой
- газовая сольватация — присоединение молекул к частицам газовой фазы
- давление пара при наложении внешнего давления $p = p^* e^{V_m \Delta P / RT}$

6.6 Положение фазовых границ

- уравнение Клапейрона: $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{trs} S}{\Delta_{trs} V}$
- наклон фазовой границы твердое вещество—жидкость $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{fus} H}{T \Delta_{fus} V}$
- наклон фазовой границы жидкость—пар $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H}{T \Delta_{vap} V}$
- уравнение Клаузиуса—Клапейрона: $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H}{RT^2}$

6.7 Классификация фазовых переходов по Эренфесту

- классификация фазовых переходов по Эренфесту — классификация фазовых переходов, основанная на анализе поведения химического потенциала
- фазовые переходы первого рода — переходы, при которых претерпевает разрыв первая производная химического потенциала по температуре; в точке перехода теплоемкость стремится к бесконечности
- фазовые переходы второго рода — переходы, при которых непрерывна первая производная химического потенциала по температуре, а претерпевает разрыв вторая производная
- λ -переход — переход, который по формальным признакам не относится к фазовым переходам первого рода, но при котором в точке перехода теплоемкость стремится к бесконечности

Физические свойства поверхности жидкости

6.8 Поверхностное натяжение

- работа образования поверхности $dw = \gamma d\sigma$
- коэффициент поверхностного натяжения γ — коэффициент пропорциональности в уравнении, выражающем зависимость между работой, необходимой для создания поверхности, и площадью этой поверхности

6.9 Искривленные поверхности

- пузырь — некоторая область, в которой пар (и, возможно, также воздух) окружен тонкой оболочкой
- полость — заполненная паром пустота внутри жидкости
- капля — небольшой объем жидкости, равновесный с окружающим его паром (и, возможно, также воздухом)
- уравнение Лапласа для расчета давления пара над искривленной поверхностью: $p_{in} = p_{out} + \frac{2\gamma}{r}$
- уравнение Кельвина для расчета давления пара над искривленной поверхностью: $p = p^* e^{2\gamma V_m / rRT}$

- пересыщенная фаза — фаза, термодинамически неустойчивая относительно жидкости
- центр спонтанной нуклеации — место, в котором достаточно много молекул объединяются в каплю
- ядра конденсации предоставляют поверхность, к которой прикрепляются молекулы воды, и тем самым инициируют конденсацию
- перегретое состояние — состояние жидкости, нагретой выше температуры кипения, но не кипящей
- переохлажденное состояние — состояние жидкости, охлажденной ниже температуры плавления, но не кристаллизующейся

6.10 Капиллярные явления

- одно из капиллярных явлений — подъем жидкости в капиллярных трубках
- капиллярный подъем и поверхностное натяжение: $h = \frac{2\gamma}{\rho g r}$
- угол смачивания и коэффициент поверхностного натяжения: $\cos \theta_c = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}}$
- критерий поверхностного смачивания: $1 < \frac{w_{ad}}{\gamma_{lg}} < 2$, где $w_{ad} = \gamma_{sg} + \gamma_{lg} - \gamma_{sl}$

Дополнительная литература

Статьи общего характера

- W. B. Daniels, High-pressure techniques. In *Encyclopedia of applied physics* (ed. G. L. Trigg), **7**, 495. VCH, New York (1995).
- B. B. Earl, The direct relation between altitude and boiling point. *J. Chem. Educ.* **67**, 45 (1990).
- J. M. Honig, Mean field theory of phase transitions. *J. Chem. Educ.*, **76**, 848 (1999).
- E. K. H. Salje, Phase transitions, structural. In *Encyclopedia of applied physics* (ed. G. L. Trigg), **13**, 373. VCH, New York (1995).
- J. M. Sanchez, Order–disorder transitions. In *Encyclopedia of applied physics* (ed. G. L. Trigg), **13**, 1. VCH, New York (1995).
- K. M. Scholsky, Supercritical phase transitions at very high pressure. *J. Chem. Educ.* **66**, 989 (1989).

Учебники и справочные издания

- J. R. Anderson, Determination of boiling and condensation temperatures. In *Techniques of Chemistry* (A. Weissberger and B. W. Rossiter, ed.) **5**, 199. Wiley, New York (1971).
- T. Boublík, V. Fried, and E. Hála, *The vapor pressures of pure substances*. Elsevier, Amsterdam (1984).
- W. D. Callister, Jr., *Materials science and engineering, an introduction*, Wiley, New York (2000).
- J. J. Jasper, The surface tension of pure liquid compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1**, 841 (1972).

- A. H. Несмеянов, *Давление пара химических элементов*. М.: изд-во АН СССР (1961).
- J. S. Rowlinson and B. Widom, *Molecular theory of capillarity*. Clarendon Press, Oxford (1982).
- S. I. Sandler, *Chemical and engineering thermodynamics*. Wiley, New York (1998).
- E. L. Skau and J. C. Arthur, Determination of melting and freezing temperatures. In *Techniques of Chemistry* (A. Weissberger and B. W. Rossiter, ed.) 5, 105. Wiley, New York (1971).
- H. E. Stanley, *Introduction to phase transitions and critical phenomena*. Clarendon Press, Oxford (1971).
- M. A. White, *Properties of materials*. Oxford University Press, Oxford (1999).

Упражнения

Вопросы

- 6.1a Покажите, как отражается на фазовой диаграмме изменение химического потенциала с температурой и давлением.
- 6.16 Предложите физическую интерпретацию явлений переохлаждения и перегрева.
- 6.2a Пользуясь рис. 6.4, опишите изменения, которые могли бы наблюдаться при изобарном охлаждении водяного пара до 260 К, если первоначально он находился при 1.0 атм и 400 К.
- 6.26 Пользуясь фазовой диаграммой, изображенной на рис. 6.5, определите, какие изменения будут происходить с диоксидом углерода, первоначально находящимся при 1.0 атм и 298 К, в результате следующего цикла: (а) изобарное нагревание до 320 К, (б) изотермическое сжатие до 100 атм, (в) изобарное охлаждение до 210 К, (г) изотермическое расширение до 1.0 атм, (д) изобарное нагревание до 298 К.
- 6.3a Объясните смысл уравнений Клапейрона и Клаузиуса—Клапейрона.
- 6.36 Объясните разницу между фазовыми переходами первого рода, второго рода и λ -переходом.

Задачи

- 6.4a Давление пара дихлорметана при 24.1 °С составляет 400 мм рт. ст., а его энтальпия испарения равна 28.7 кДж·моль⁻¹. Оцените температуру, при которой давление пара дихлорметана составит 500 мм рт. ст.
- 6.4б Давление пара некоторого вещества при 20.0 °С составляет 58.0 кПа, а его энтальпия испарения равна 32.7 кДж·моль⁻¹. Оцените температуру, при которой давление пара достигнет 66.0 кПа.
- 6.5a Мольный объем некоторого твердого вещества при 1.00 атм и температуре плавления 350.75 К равен 161.0 см³·моль⁻¹. Мольный объем жидкости при тех же условиях равен 163.3 см³·моль⁻¹. При увеличении давления до 100 атм температура плавления возрастает до 351.26 К. Рассчитайте энтальпию и энтропию плавления твердого вещества.
- 6.5б Мольный объем некоторого твердого вещества при 1.00 атм и температуре плавления 427.15 К равен 142.0 см³·моль⁻¹. Мольный объем жидкости при тех же условиях равен 152.6 см³·моль⁻¹. При увеличении давления до 1.2 МПа

температура плавления возрастает до 429.26 К. Рассчитайте энтальпию и энтропию плавления твердого вещества.

- 6.6a** Давление пара жидкости в интервале температур от 200 до 260 К описывается уравнением $\ln(p/\text{мм рт. ст.}) = 16.255 - 2501.8/(T/\text{К})$. Рассчитайте энтальпию испарения жидкости.
- 6.6б** Давление пара жидкости в интервале температур от 200 до 260 К описывается уравнением $\ln(p/\text{мм рт. ст.}) = 18.361 - 3036.8/(T/\text{К})$. Рассчитайте энтальпию испарения жидкости.
- 6.7a** В интервале температур от 10 до 30 °С давление пара бензола можно аппроксимировать выражением $\lg(p/\text{мм рт. ст.}) = 7.960 - 1780/(T/\text{К})$. Рассчитайте (а) энтальпию испарения, (б) нормальную точку кипения бензола.
- 6.7б** В интервале температур от 15 до 35 °С давление пара некоторой жидкости можно аппроксимировать выражением $\lg(p/\text{мм рт. ст.}) = 8.750 - 1625/(T/\text{К})$. Рассчитайте (а) энтальпию испарения, (б) нормальную точку кипения этой жидкости.
- 6.8a** При замерзании бензола при 5.5 °С его плотность изменяется от 0.879 до 0.891 г · см⁻³. Энтальпия плавления бензола равна 10.59 кДж · моль⁻¹. Оцените температуру замерзания бензола при 1000 атм.
- 6.8б** При замерзании этанола при -3.65 °С его плотность изменяется от 0.789 до 0.801 г · см⁻³. Рассчитайте температуру замерзания жидкости при 100 МПа, если энтальпия плавления этанола равна 8.68 кДж · моль⁻¹.
- 6.9a** В Лос-Анджелесе в июльский полдень интенсивность солнечного света, падающего на землю, составляет 1.2 кВт · м⁻². Какова максимальная скорость испарения воды с поверхности открытого плавательного бассейна площадью 50 м² при условии, что он полностью открыт солнцу и все излучение поглощается без каких-либо потерь?
- 6.9б** Предположим, что интенсивность солнечного света, падающего на землю в полдень, равна 0.87 кВт · м⁻². Какова максимальная скорость испарения воды с поверхности озера площадью 1.0 га? (1 га = 10⁴ м²).
- 6.10a** В лабораторном помещении с размерами 5.0 м × 5.0 м × 3.0 м при 25 °С в открытых сосудах находятся (а) вода, (б) бензол, (в) ртуть. Какое количество каждого из веществ можно обнаружить в воздухе, если в помещении не работает вентиляция? (Давления паров равны (а) 24 мм рт. ст., (б) 98 мм рт. ст., (в) 1.7 · 10⁻³ мм рт. ст.)
- 6.10б** В сухое морозное утро после ночных заморозков термометр показывал -5 °С, а парциальное давление воды в атмосфере упало до 2.0 мм рт. ст. Был ли ночью сильный мороз? Каким было бы парциальное давление воды, если бы сохранилась ночная температура?
- 6.11a** Нафталин C₁₀H₈ плавится при 80.2 °С. Давление пара жидкости составляет 10 мм рт. ст. при 85.8 °С и 40 мм рт. ст. при 119.3 °С. Используя уравнение Клаузиуса-Клапейрона, рассчитайте: (а) энтальпию испарения, (б) нормальную точку кипения, (в) энтропию испарения в точке кипения.
- 6.11б** Температура кипения гексана равна 69.0 °С. Оцените (а) энтальпию испарения гексана, (б) давление пара при 25 °С и 60 °С.
- 6.12a** Рассчитайте температуру плавления льда при давлении 50 бар. Примите, что плотности льда и воды при этом условии приблизительно равны 0.92 г · см⁻³ и 1.00 г · см⁻³ соответственно.

- 6.126 Рассчитайте температуру плавления льда при давлении 10 МПа. Примите, что плотности льда и воды при этом условии составляют $0.915 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ и $0.998 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ соответственно.
- 6.13а Какая часть энтальпии испарения воды тратится на расширение водяного пара?
- 6.13б Какая часть энтальпии испарения этанола затрачивается на расширение его пара?
- 6.14а Рассчитайте давление пара над сферической каплей воды радиусом 10 нм при 20°C . Давление пара над большим количеством воды при этом условии составляет 2.3 кПа, а ее плотность равна $0.9982 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.
- 6.14б Рассчитайте давление пара над сферической каплей воды радиусом 20 нм при 35°C . Давление пара над большим количеством воды при этом условии составляет 5.623 кПа, а ее плотность равна $994.0 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$.
- 6.15а Угол смачивания обезжиренной поверхности стекла водой близок к нулю. Рассчитайте коэффициент поверхностного натяжения воды при 20°C , если известно, что при этой температуре уровень подъема воды в стеклянном капилляре с внутренним радиусом 0.300 мм достигает 4.96 см. Плотность воды примите равной $998.2 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$.
- 6.15б Угол смачивания обезжиренной поверхности стекла водой близок к нулю. Рассчитайте коэффициент поверхностного натяжения воды при 30°C , если известно, что при этой температуре уровень подъема воды в стеклянном капилляре с внутренним диаметром 0.320 мм достигает 9.11 см. Плотность воды примите равной $0.9956 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.
- 6.16а Рассчитайте разность давлений с обеих сторон поверхности сферической капли воды радиусом 200 нм при 20°C .
- 6.16б Рассчитайте разность давлений с обеих сторон поверхности сферической капли этанола радиусом 220 нм при 20°C . Коэффициент поверхностного натяжения этанола при этой температуре равен $22.39 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$.

Задания¹⁾

Расчетные задачи

- 6.1 Температурные зависимости давления пара над твердым и жидким диоксидом серы описываются уравнениями $\lg(p/\text{мм рт. ст.}) = 10.5916 - 1871.2/(T/K)$ и $\lg(p/\text{мм рт. ст.}) = 8.3186 - 1425.7/(T/K)$. Рассчитайте температуру и давление в тройной точке.
- 6.2 До того момента, когда было открыто губительное воздействие фреона-12 (CF_2Cl_2) на озоновый слой атмосферы, его часто использовали как диспергирующий агент в различных спреях, например в лаке для волос. Энтальпия испарения фреона в нормальной точке кипения -29.2°C равна $20.25 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Оцените давление, которое должен выдерживать баллончик с лаком для волос при 40°C (эта температура достигается, если баллончик освещается солнцем). Примите, что в рассматриваемом температурном интервале $\Delta_{\text{vap}}H$ постоянно и равно своему значению при -29.2°C .
- 6.3 Было найдено, что энтальпия испарения некоторой жидкости при нормальной температуре кипения 180 К равна $14.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Мольные объемы жидкости и пара при этой температуре составляют $115 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ и $14.5 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$

¹⁾ Задания, отмеченные символом ‡, представлены Ч. Трэппом, К. Гюнта и М. Кейди.

соответственно. (а) Оцените $\frac{dp}{dT}$ с помощью уравнения Клапейрона и (б) ошибку, вносимую при использовании уравнения Клаузиуса—Клапейрона.

- 6.4 Рассчитайте разность наклонов кривых зависимости химического потенциала от температуры с обеих сторон от (а) нормальной точки замерзания воды, (б) нормальной точки кипения воды. (в) На сколько химический потенциал переохлажденной воды при -5.0°C превышает соответствующую величину для льда?
- 6.5 Рассчитайте разность наклонов кривых зависимости химического потенциала от давления с обеих сторон от (а) нормальной точки замерзания воды, (б) нормальной точки кипения воды. Плотности льда и воды при 0°C равны 0.917 и $1.000 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, а плотности воды и пара при 100°C составляют $0.958 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ и $0.598 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ соответственно. На сколько химический потенциал водяного пара превышает соответствующую величину для жидкости при 1.2 атм и 100°C ?
- 6.6 Энтальпия плавления ртути равна $2.292 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, изменение мольного объема при плавлении при нормальной температуре плавления 234.3 К составляет $+0.517 \text{ см}^{-3} \cdot \text{моль}^{-1}$. При какой температуре будет замерзать ртуть, находящаяся в основании столба ртути высотой 10.0 м , если ее плотность равна $13.6 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$?
- 6.7 50.0 л сухого воздуха медленно пропускают через термически изолированный сосуд, содержащий 250 г воды при начальной температуре 25°C . Рассчитайте конечную температуру. (Давление пара воды приблизительно постоянно и равно 23.8 мм рт. ст. , а ее теплоемкость составляет $75.5 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Примите, что воздух не нагревается и не охлаждается, а водяной пар можно считать идеальным газом.)
- 6.8 Давление пара p азотной кислоты изменяется с температурой следующим образом:

$\theta/^\circ\text{C}$	0	20	40	50	70	80	90	100
$p/\text{мм рт. ст.}$	14.4	47.9	133	208	467	670	937	1282

Найдите (а) нормальную точку кипения, (б) энтальпию испарения азотной кислоты?

- 6.9 Давление пара кетона карвона ($M = 150.2 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$), компонента масла курчавой мяты, имеет следующие значения:

$\theta/^\circ\text{C}$	57.4	100.4	133.0	157.3	203.5	227.5
$p/\text{мм рт. ст.}$	1.00	10.0	40.0	100	400	760

Найдите (а) нормальную точку кипения, (б) энтальпию испарения карвона.

- 6.10 Постройте фазовую диаграмму бензола вблизи тройной точки при 36 мм рт. ст. и 5.50°C , используя следующие данные: $\Delta_{\text{fus}}H = 10.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta_{\text{vap}}H = 30.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\rho(\text{тв.}) = 0.891 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, $\rho(\text{ж.}) = 0.879 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.
- 6.11† В работе по термофизическим свойствам толуола Гудвин (R. D. Goodwin, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **18**, 1565 (1989)) привел выражения для двух фазовых границ. Равновесие твердая фаза—жидкость описывается уравнением $p/\text{бар} = p_3/\text{бар} + 1000 \times (5.60 + 11.727x)x$, где $x = \frac{T}{T_3} - 1$. Тройная точка имеет следующие координаты: $p_3 = 0.4362 \times 10^{-6} \text{ бар}$ и $T_3 = 178.15 \text{ К}$. Кривая равновесия жидкость—пар описывается уравнением

$$\ln(p/\text{бар}) = -\frac{10.418}{y} + 21.157 - 15.996y + 14.015y^2 - 5.0120y^3 + 4.7224(1-y)^{1.70},$$

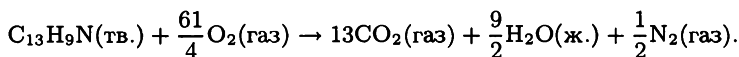
где $y = \frac{T}{T_c} = T/593.95$ К. (а) Постройте фазовые границы твердая фаза–жидкость и жидкость–пар. (б) Оцените стандартную точку плавления толуола. (в) Оцените стандартную точку кипения толуола. (г) Рассчитайте стандартную энтальпию испарения толуола, если известны молярные объемы жидкости и пара в нормальной точке кипения: 0.12 и 3.30 л · моль⁻¹ соответственно.

- 6.12‡ Бах и Дюпон-Павловски (A. Bah and N. Dupont-Pavlovsky, *J. Chem. Eng. Data* 40, 869 (1995)) измерили давление пара над твердым хлорметаном при низких температурах. Некоторые из полученных данных приведены ниже:

T/K	145.94	147.96	149.93	151.94	153.97	154.94
$p/\text{Па}$	13.07	18.49	25.99	36.76	50.86	59.56

Оцените стандартную энтальпию сублимации хлорметана при 150 К. (Примите, что молярный объем пара такой же, как и идеального газа, а молярным объемом твердой фазы можно пренебречь.)

- 6.13‡ Стандартная энтальпия сгорания твердого 7,8-бензохинолина при 25 °С равна -6556 ± 4 кДж · моль⁻¹. Реакция сгорания описывается уравнением



Для измерения очень небольших давлений пара p был использован эффузионно-торсионный метод: регистрировали потерю веса образца Δm за время Δt при фиксированной температуре. Расчет давления проводили по формуле

$$p/\text{мм рт. ст.} = 17.4 \left(\frac{f(\Delta m/\text{г})}{\alpha(A/\text{см}^2)(\Delta t/\text{с})} \right) \left(\frac{T/\text{K}}{M/\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}} \right)^{1/2},$$

где A — площадь поверхность испарения ($A = 3.64$ см²). Приборная постоянная $f = 8.99$, коэффициент accommodations $\alpha = 1$. В таблице приведены полученные данные. Используя соответствующее программное обеспечение, определите энтальпию и энтропию сублимации при давлении пара 1 мм рт. ст.

T/K	293.10	298.20	303.13	308.23	313.17	318.24	323.15
$\Delta t/\text{с}$	21600	19200	18000	7140	4200	3600	1800
$\Delta m/\text{г}$	0.0481	0.0797	0.1275	0.0823	0.0801	0.1055	0.0877

Теоретические задачи

- 6.14 Покажите, что при фазовом переходе между двумя несжимаемыми жидкостями величина ΔG не зависит от давления.
- 6.15 Изменение энтальпии можно записать следующим образом: $dH = C_p dT + V dp$. Уравнение Клапейрона устанавливает взаимосвязь между dp и dT при равновесии. Комбинируя эти два уравнения, можно показать, как будет изменяться энтальпия с температурой вдоль фазовой границы, т.е. при условии сохранения фазового равновесия. Покажите, что $d(\Delta H/T) = \Delta C_p d \ln T$.
- 6.16 В «методе потока» для определения давления пара некоторый объем газа V (при температуре T и давлении p) медленно пропускают через жидкость, температура T которой поддерживается постоянной, а затем измеряют потерю массы m . Покажите, что давление пара жидкости p связано с ее молярной массой M соотношением $p = AmP/(1 + Am)$, где $A = RT/MPV$. В ходе опыта определяли давление пара гераниола ($M = 154.2$ г · моль⁻¹), являющегося компонентом розового масла. Было обнаружено, что при пропускании 5.00 л азота

при давлении 760 мм рт. ст. через нагретую до 110 °С жидкость, потеря массы составила 0.32 г. Рассчитайте давление пара гераниола при указанной температуре.

- 6.17** Объедините барометрическую формулу (см. дополнение 1.1), описывающую зависимость атмосферного давления от высоты над уровнем моря, с уравнением Клаузиуса—Клапейрона. Покажите, как температура кипения жидкости зависит от высоты и температуры окружающего воздуха. Примите, что средняя температура окружающего воздуха равна 20 °С и оцените температуру кипения воды на высоте 3000 м.
- 6.18** На рис. 6.8 схематически представлена зависимость от температуры химического потенциала твердой, жидкой и газообразной фаз. Все линии имеют отрицательный наклон, но маловероятно, чтобы они были прямыми линиями, как показано на рисунке. Выведите выражение, описывающее кривизну (вторые производные по температуре) этих линий. Есть ли какие-либо ограничения, накладываемые на кривизну этих линий? Для какого фазового состояния характерна наибольшая кривизна?
- 6.19** Уравнение Клапейрона не применимо к фазовым переходам второго рода; для этого используют два аналогичных уравнения, так называемые *уравнения Эренфеста*:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\kappa_{T,2} - \kappa_{T,1}}, \quad \frac{dp}{dT} = \frac{C_{p,m2} - C_{p,m1}}{TV_m(\alpha_2 - \alpha_1)}.$$

Здесь α — коэффициент расширения, κ_T — коэффициент изотермической сжимаемости, а индексы 1 и 2 относятся к двум разным фазам. Выведите эти уравнения. Почему уравнение Клапейрона не подходит для описания фазовых переходов второго рода?

- 6.20** Покажите, что для фазовых переходов первого рода, для которых справедливо уравнение Клапейрона, также выполняется соотношение:

$$C_S = C_p - \frac{\alpha V \Delta_{\text{trs}} H}{\Delta_{\text{trs}} V},$$

где $C_S = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_S$ — теплоемкость вдоль кривой фазового равновесия.

Применение в химической технологии

- 6.21†** Широко известный газ метан до сих пор привлекает внимание исследователей. Френд и др. опубликовали обзор по термофизическим свойствам метана (D. G. Friend, J. F. Ely, and H. Ingham, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **18**, 583 (1989)), в котором, в частности, приводятся следующие данные, описывающие линию фазового равновесия жидкость–пар:

T/K	100	108	110	112	114	120
$p/\text{МПа}$	0.034	0.074	0.088	0.104	0.122	0.192
T/K	130	140	150	160	170	190
$p/\text{МПа}$	0.368	0.642	1.041	1.593	2.329	4.521

- (а) Постройте линию фазового равновесия жидкость–пар. (б) Оцените стандартную температуру кипения метана. (в) Рассчитайте стандартную энтальпию испарения метана, если известны молярные объемы жидкости и пара в стандартной точке кипения: $3.80 \cdot 10^{-2}$ и $8.89 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно.

6.22‡ Алмаз — аллотропная модификация углерода — самое твердое вещество и самый лучший проводник тепла. По этой причине он широко используется в промышленности в качестве абразивного материала. К сожалению, синтезировать его из более доступного графита очень сложно. Рассчитайте, какое давление необходимо, чтобы превратить графит в алмаз при температуре 25 °C? Приведенные ниже данные относятся к 25 °C и 100 кПа. Примите, что удельный объем V_s и κ_T не зависят от давления.

	Графит	Алмаз
$\Delta_f G^\ominus / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1})$	0	+2.8678
$V_s / (\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1})$	0.444	0.284
$\kappa_T / \text{кПа}$	3.04×10^{-8}	0.187×10^{-8}

Эта глава начинается с развития понятия химического потенциала, который рассматривается как одно из свойств, называемых парциальными мольными величинами. Будет показано, как с помощью химических потенциалов веществ можно описать физические свойства растворов, исходя из того, что при равновесии химические потенциалы компонентов одинаковы во всех фазах. Познакомившись с законами Генри и Рауля, которые обобщают экспериментальные факты, мы узнаем, как можно выразить химический потенциал вещества через его мольную долю в смеси. Это, в свою очередь, позволит оценить влияние количества растворенного вещества на некоторые термодинамические свойства раствора. В связи с этим дается термодинамическая интерпретация понижения давления пара растворителя, повышения температуры кипения, понижения температуры замерзания раствора и возникновения осмотического давления. Для описания свойств реальных смесей вводится новая величина, связанная с химическим потенциалом и называемая активностью. Излагаются методы измерения этой величины и в заключение приводится краткое описание способов выбора стандартного состояния для растворителя и растворенного вещества.

Химия имеет дело со смесями веществ, которые могут реагировать друг с другом. Поэтому необходимо попытаться распространить выводы и закономерности, полученные ранее, на вещества, образующие смеси. В качестве первого шага на пути изучения химических реакций (которым посвящена гл. 9) рассматриваются смеси химически не взаимодействующих веществ. На этом этапе мы будем в основном знакомиться с бинарными смесями (смесями двух компонентов А и В), поэтому часто для упрощения расчетов придется использовать простое соотношение $x_A + x_B = 1$. Другое ограничение касается класса изучаемых объектов; в этой главе рассматриваются растворы неэлектролитов, в которых растворенное вещество не диссоциирует на ионы.

Термодинамическое описание смесей

Ранее уже было показано, как парциальное давление, которое представляет собой вклад одного из компонентов в общее давление, используется при обсуждении свойств газовых смесей. Для более полного описания термодинамики смесей необходимо ввести и другие аналогичные «парциальные» величины.

7.1. Парциальные мольные величины

Самой простой для понимания парциальной величиной является парциальный мольный объем; его можно представить как соответствующий вклад компонента смеси в общий объем образца.

а) Парциальный мольный объем

Пусть имеется очень большой объем чистой воды при 25 °С. При добавлении к нему 1 моля H_2O объем увеличивается на 18 см^3 , так что можно считать, что 18 $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ и есть мольный объем воды. Однако, если добавить 1 моль H_2O к очень большому объему чистого этанола, объем смеси увеличится только на 14 см^3 . Причина различного увеличения объема заключается в том, что объем, занимаемый данным количеством молекул воды, зависит от природы окружающих молекул. Во втором случае в смеси преобладают молекулы этанола, их так много, что они окружают каждую молекулу воды, и упаковка частиц такова, что объем увеличивается всего на 14 см^3 . Величина 14 $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ представляет собой парциальный мольный объем воды в чистом этаноле. В общем случае **парциальным мольным объемом** вещества А в смеси называют изменение объема смеси при добавлении 1 моля А к бесконечно большому объему смеси.

Парциальный мольный объем компонента смеси меняется с изменением состава, так как окружение молекул каждого вида претерпевает изменение по мере увеличения количества одного компонента и уменьшения другого от чистого А до чистого В. Изменение окружения молекул приводит к изменению сил, действующих между ними, и, как следствие, к зависимости термодинамических свойств смеси от состава. Зависимости парциальных мольных объемов воды и этанола от состава смеси при 25 °С изображены на рис. 7.1.

Парциальный мольный объем \bar{V}_J вещества J при произвольном составе смеси формально определяется так:

$$\bar{V}_J = \left(\frac{\partial V}{\partial n_J} \right)_{p,T,n'} \quad [7.1]$$

Здесь подстрочный индекс n' указывает на постоянство количества всех остальных присутствующих в смеси компонентов.¹⁾ Парциальный мольный объем компонента в растворе данного состава численно равен тангенсу угла

¹⁾ Согласно рекомендациям ИЮПАК парциальные мольные величины обозначают чертой сверху \bar{X} , чтобы не путать с интегральными величинами X . Например, парциальный мольный объем NaCl в воде можно записать как $\bar{V}(\text{NaCl, водн.})$ в отличие от объема раствора $V(\text{NaCl, водн.})$.

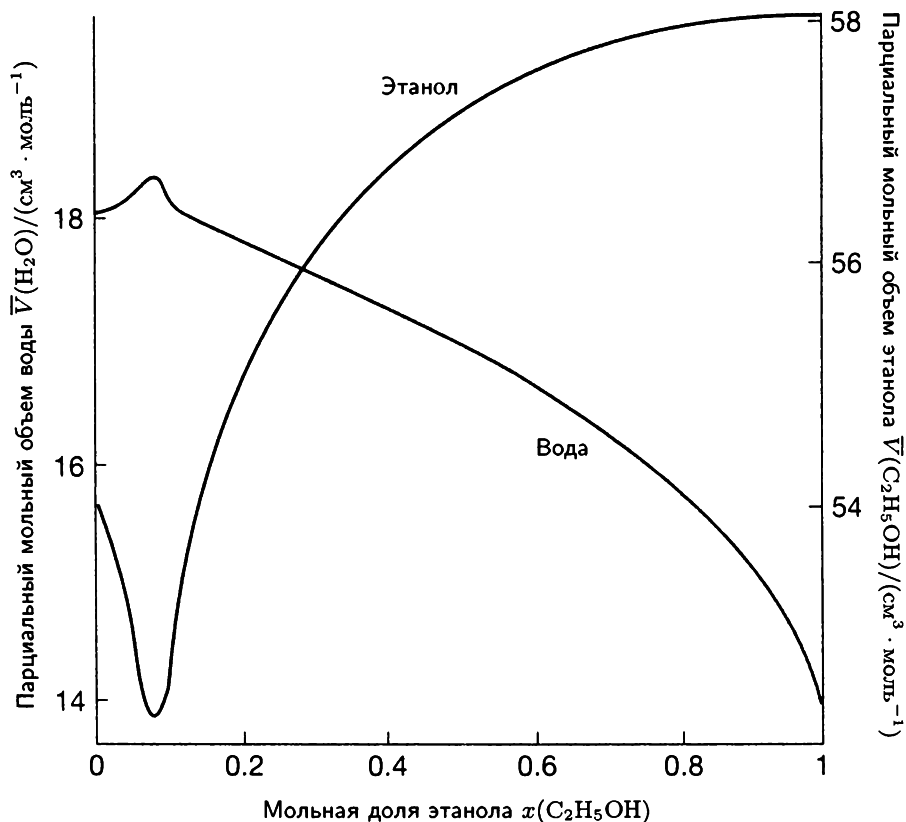


Рис. 7.1. Парциальные мольные объемы воды и этанола при 25°C. Обратите внимание на разные масштабы оси ординат (вода — слева, этанол — справа).

наклона касательной в данной точке графика зависимости общего объема от количества J -го компонента при постоянных температуре, давлении и количестве других компонентов смеси (рис. 7.2). Как уже было показано на примере воды и этанола, эта величина зависит от состава раствора. В соответствии с уравнением (7.1), при добавлении к смеси количества dn_A компонента А и dn_B компонента В общий объем смеси изменится на

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{p,T,n_B} dn_A + \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{p,T,n_A} dn_B = \bar{V}_A dn_A + \bar{V}_B dn_B. \quad (7.2)$$

Если парциальные мольные объемы двух компонентов смеси данного состава (при данной температуре) известны, можно рассчитать общий объем смеси V , используя выражение

$$V = n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B. \quad (7.3)$$

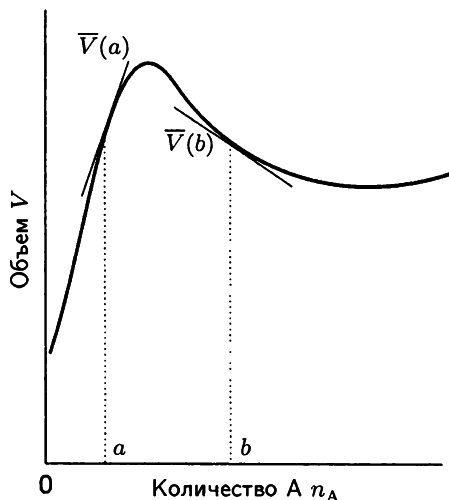


Рис. 7.2. Парциальный мольный объем вещества представляет собой тангенс угла наклона касательной к кривой зависимости общего объема образца от его состава. Парциальные мольные величины изменяются при изменении состава; на рисунке показано, что касательные в точках a и b имеют разный наклон. Обратите внимание, что в точке b парциальный мольный объем отрицательный: это значит, что общий объем образца уменьшается при добавлении A .

Обоснование 7.1.

Рассмотрим очень большой объем смеси заданного состава. Если к ней добавить компонент A в количестве n_A , то состав смеси практически не изменится, значит, останется неизменным и парциальный мольный объем \bar{V}_A ; объем смеси изменится на $n_A \bar{V}_A$. При добавлении количества n_B компонента B , объем изменится на $n_B \bar{V}_B$ в силу тех же причин. Общее изменение объема составит $n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B$. В результате образец занимает больший объем, но соотношение между количествами компонентов осталось прежним. Теперь отберем из этой смеси аликвоту, содержащую n_A компонента A и n_B — B . Ее объем равен $n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B$. Так как V — функция состояния, тот же самый образец можно получить простым смешиванием подходящих количеств веществ A и B , что подтверждает справедливость уравнения (7.3).

Парциальный мольный объем (и парциальные мольные величины вообще) можно измерить несколькими способами. Один из методов состоит в определении зависимости объема от состава с последующей аппроксимацией полученных данных подходящей функцией количества данного компонента. Тангенс угла наклона графика этой функции для любого состава находят путем дифференцирования.

Пояснение 7.1.

Общий объем раствора этанола, содержащего 1.000 кг воды, при 25 °С описывается выражением

$$V/\text{мл} = 1002.93 + 54.6664b - 0.36394b^2 + 0.028256b^3,$$

где b — численное значение моляльности раствора. Так как количество $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ в молях на килограмм растворителя равно моляльности раствора, можно написать парциальный мольный объем этанола \bar{V}_E в виде

$$\bar{V}_E/(\text{мл} \cdot \text{моль}^{-1}) = \left(\frac{\partial(V/\text{мл})}{\partial b} \right)_{p,T,n_W} = 54.6664 - 2(0.36394)b + 3(0.028256)b^2.$$

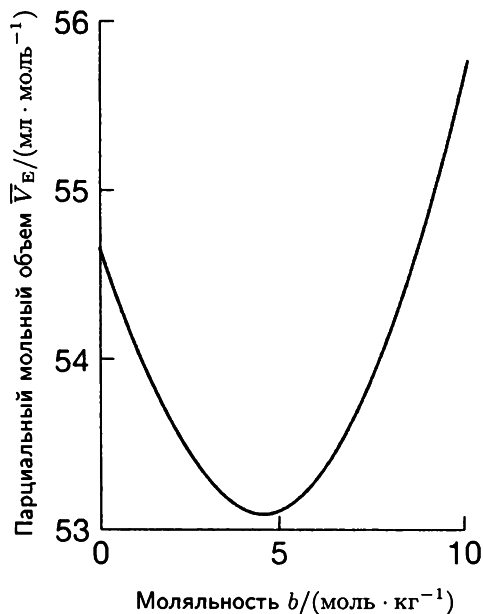


Рис. 7.3. Парциальный мольный объем этанола, описываемый полиномиальной зависимостью, приведенной в пояснении 7.1

График этой функции изображен на рис. 7.3.

Упражнение 7.1. Плотность 50%-ного (по массе) раствора этанола в воде при 25 °C равна $0.914 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Рассчитайте парциальный мольный объем этанола в этом растворе, если парциальный мольный объем воды равен $17.4 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$.
[$56.4 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$]

Мольные объемы всегда положительны, но парциальные мольные величины могут принимать и отрицательные значения. Например, предельное значение парциального мольного объема MgSO_4 в воде (парциальный мольный объем при нулевой концентрации) равно $-1.4 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$; эта величина означает, что при добавлении 1 моля MgSO_4 к очень большому объему воды объем раствора не увеличивается, а уменьшается на 1.4 см^3 . Сжатие происходит из-за того, что добавление соли разрушает рыхлую структуру воды вследствие гидратации ионов, и раствор немного уменьшается в объеме.

б) Парциальные мольные энергии Гиббса

Понятие парциальных мольных величин может быть распространено на любые экстенсивные функции состояния. Для индивидуального вещества химический потенциал тождественен мольной энергии Гиббса. Для вещества в смеси химический потенциал *по определению* является парциальной мольной энергией Гиббса:

$$\mu_J = \left(\frac{\partial G}{\partial n_J} \right)_{p, T, n'} \quad [7.4]$$

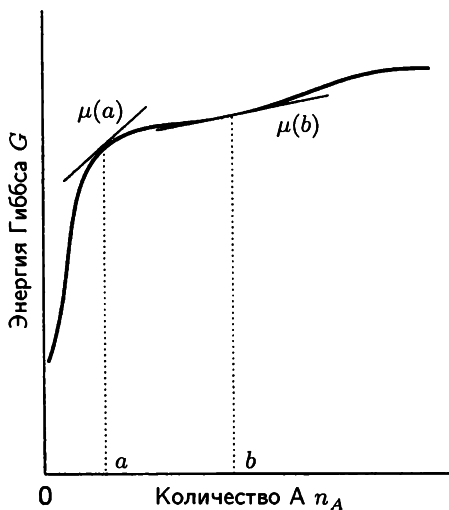


Рис. 7.4. Химический потенциал вещества в смеси представляет собой тангенс угла наклона касательной к кривой зависимости полной энергии Гиббса смеси от количества данного вещества. Химический потенциал вещества меняется при изменении состава, как это показано на рисунке для составов a и b . В обоих случаях химические потенциалы имеют положительное значение.

Таким образом, химический потенциал представляет собой тангенс угла наклона касательной к кривой, выражающей зависимость энергии Гиббса от количества компонента J при постоянных давлении, температуре и количествах остальных компонентов раствора (рис. 7.4). Используя те же аргументы, что и при выводе уравнения (7.3), получаем следующее выражение для полной энергии Гиббса бинарной смеси:

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B, \quad (7.5)$$

где μ_A и μ_B — химические потенциалы компонентов при заданном составе раствора. Таким образом, химический потенциал вещества в смеси характеризует вклад этого вещества в полную энергию Гиббса.

Энергия Гиббса зависит от состава, давления и температуры системы. Так как она может меняться при изменении этих переменных, для системы, включающей компоненты A, B, \dots , уравнение $dG = V dp - S dT$ принимает вид

$$dG = V dp - S dT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots \quad (7.6)$$

Это уравнение называют **основным уравнением химической термодинамики**. Его применение и следствия подробно обсуждаются в этой и последующих главах книги.

При постоянных давлении и температуре уравнение (7.6) упрощается:

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots \quad (7.7)$$

В разд. 4.7в было показано, что при тех же условиях $dG = dw_{\text{доп, max}}$. Следовательно, при постоянных давлении и температуре

$$dw_{\text{доп, max}} = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots \quad (7.8)$$

Таким образом, работа, отличная от работы расширения, может быть получена при изменении состава системы. Например, в электрохимической ячейке химические реакции пространственно разделены (происходят на двух электродах).

Когда в ячейке совершается электрическая работа, изменяется состав системы по мере образования продуктов реакции из исходных веществ.

в) Обобщение понятия химического потенциала

Значение химического потенциала не ограничивается тем, что он характеризует изменение G при варьировании состава смеси. Так как $G = U + pV - TS$, суммарное бесконечно малое изменение U для системы переменного состава можно написать в виде

$$\begin{aligned} dU &= -p dV - V dp + S dT + T dS + dG \\ &= -p dV - V dp + S dT + T dS + (V dp - S dT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots) \\ &= -p dV + T dS + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots \end{aligned}$$

Это выражение является обобщением уравнения (5.2) ($dU = T dS - p dV$) для систем с изменяющимся составом. При постоянных энтропии и объеме оно сводится к уравнению

$$dU = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots$$

Следовательно,

$$\mu_J = \left(\frac{\partial U}{\partial n_J} \right)_{S, V, n'}. \quad (7.9)$$

Таким образом, химический потенциал характеризует изменение не только энергии Гиббса, но и внутренней энергии системы (но при другом наборе фиксированных переменных). Аналогичным способом можно получить выражения и для других термодинамических функций:

$$\mu_J = \left(\frac{\partial H}{\partial n_J} \right)_{S, p, n'}, \quad \mu_J = \left(\frac{\partial A}{\partial n_J} \right)_{T, V, n'}. \quad (7.10)$$

Итак, μ_J показывает, как все экстенсивные термодинамические функции U , H , A и G зависят от состава. Вот почему химический потенциал играет центральную роль в химии.

г) Уравнение Гиббса—Дюгема

Так как полная энергия Гиббса смеси описывается уравнением (7.5) и химические потенциалы зависят от состава, при бесконечно малом изменении состава смеси энергия Гиббса G бинарной системы должна изменяться на величину

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + n_A d\mu_A + n_B d\mu_B.$$

Однако ранее уже было показано, что при постоянных давлении и температуре изменение энергии Гиббса дается уравнением (7.7). Так как G — функция состояния, эти два выражения должны быть равны, т. е. при фиксированных температуре и давлении

$$n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0. \quad (7.11)$$

Это уравнение представляет собой частный случай уравнения Гиббса—Дюгема

$$\sum_{\text{J}} n_{\text{J}} d\mu_{\text{J}} = 0. \quad (7.12)$$

Значение уравнения Гиббса—Дюгема состоит в том, что оно показывает взаимозависимость химических потенциалов компонентов смеси; в бинарной системе увеличение парциальной мольной величины одного компонента должно привести к уменьшению соответствующей величины для другого:

$$d\mu_{\text{B}} = -\frac{n_{\text{A}}}{n_{\text{B}}} d\mu_{\text{A}}. \quad (7.13)$$

Та же схема рассуждений применима ко всем парциальным мольным величинам. Например, из рис. 7.1 видно, что при увеличении парциального мольного объема воды парциальный мольный объем этанола уменьшается. Более того, из уравнения (7.13) следует, и это наглядно подтверждается данными рис. 7.1, что небольшим изменениям парциального мольного объема А соответствуют значительные изменения парциального мольного объема В, если значение $\frac{n_{\text{A}}}{n_{\text{B}}}$ велико. Верно также и обратное, если это отношение мало. На практике уравнение Гиббса—Дюгема обычно используют для расчета парциального мольного объема одного компонента по результатам измерений парциального мольного объема другого компонента.

Пример 7.1. Использование уравнения Гиббса—Дюгема.

Парциальный мольный объем K_2SO_4 в водном растворе при 298 К описывается выражением

$$\bar{V}_{\text{K}_2\text{SO}_4}/(\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}) = 32.280 + 18.216 b^{1/2},$$

где b — численное значение моляльности раствора K_2SO_4 . Используя уравнение Гиббса—Дюгема, получите выражение для парциального мольного объема воды в этом растворе. Мольный объем чистой воды при 298 К равен $18.079 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Методика решения. Растворенное вещество K_2SO_4 обозначим как А, а растворитель H_2O — как В. Уравнение Гиббса—Дюгема для парциальных мольных объемов двухкомпонентного раствора имеет вид

$$n_{\text{A}} d\bar{V}_{\text{A}} + n_{\text{B}} d\bar{V}_{\text{B}} = 0.$$

Это выражение приводится к равенству

$$d\bar{V}_{\text{B}} = -\frac{n_{\text{A}}}{n_{\text{B}}} d\bar{V}_{\text{A}}.$$

Следовательно, \bar{V}_{B} можно рассчитать, интегрируя это равенство:

$$\bar{V}_{\text{B}} = V_{\text{B}}^* - \int \frac{n_{\text{A}}}{n_{\text{B}}} d\bar{V}_{\text{A}}.$$

Здесь V_{B}^* — мольный объем индивидуального вещества В. Для нахождения значения интеграла необходимо, прежде всего, выразить $d\bar{V}_{\text{A}}$ через моляльность b , а затем интегрировать выражение в правой части равенства в пределах от $b = 0$ (чистое В) до заданного значения моляльности.

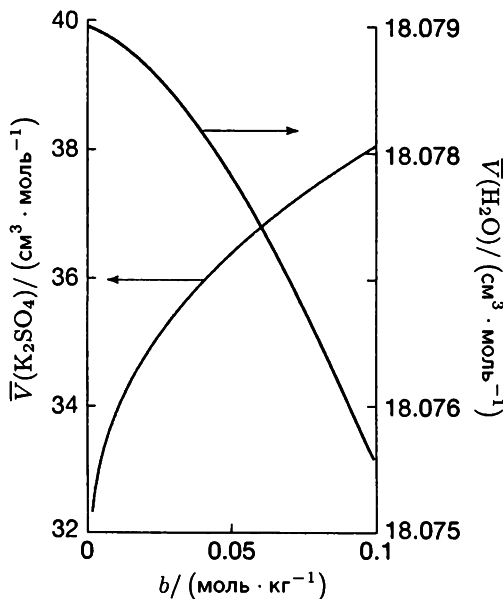


Рис. 7.5. Парциальные молярные объемы компонентов водного раствора сульфата калия.

Ответ. Из условия задачи, полагая $A = K_2SO_4$, получаем

$$\frac{d\bar{V}_A}{db} = 9.108 b^{-1/2}.$$

Таким образом, для ответа на вопрос задачи надо вычислить интеграл в выражении

$$\bar{V}_B = V_B^* - 9.108 \int_0^b \frac{n_A}{n_B} b^{-1/2} db.$$

Выражаем моляльность через количества компонентов А и В:

$$b = \frac{n_A}{n_B M_B}.$$

Здесь M_B — молярная масса воды (кг/моль). Тогда

$$\begin{aligned} \bar{V}_B &= V_B^* - 9.108 M_B \int_0^b b^{1/2} db \\ &= V_B^* - \frac{2}{3} (9.108 M_B b^{3/2}). \end{aligned}$$

Подставляя в это уравнение численные значения молярного объема и молярной массы воды, получаем

$$\bar{V}_B / (\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}) = 18.079 - 0.1094 b^{3/2}.$$

Парциальные молярные объемы компонентов раствора представлены на рис. 7.5.

Упражнение 7.2. Проведите аналогичный расчет для соли А, парциальный молярный объем которой описывается выражением $\bar{V}_A / (\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}) = 6.218 + 5.146 b - 7.147 b^2$.

$$[\bar{V}_B / (\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}) = 18.079 - 0.0464 b^2 + 0.0859 b^3]$$

7.2. Термодинамика смешения

Зависимость энергии Гиббса смеси от состава описывается уравнением (7.5). Как было показано ранее, при постоянных температуре и давлении все системы стремятся к уменьшению энергии Гиббса. Это утверждение и есть то связующее звено, которое необходимо, чтобы использовать аппарат термодинамики для представления спонтанных изменений состава как результата смешения двух веществ. Простой пример самопроизвольного процесса смешения — смешение двух газов, помещенных в один сосуд. Смешение происходит спонтанно и, значит, должно сопровождаться уменьшением G . Сейчас будет показано, как эту идею можно выразить количественно.

а) Энергия Гиббса смешения

Обозначим количества двух идеальных газов, помещенных в разные сосуды, через n_A и n_B ; пусть оба газа находятся при одинаковых температуре T и давлении p . На этой стадии химические потенциалы газов имеют «чистые» (т. е. соответствующие чистым веществам) значения; их можно записать в явном виде, если воспользоваться уравнением (5.17) и определением $\mu = G_m$:

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus}. \quad (7.14)^\circ$$

Здесь μ^\ominus — стандартный химический потенциал, химический потенциал чистого газа при давлении 1 бар.

Полная энергия Гиббса системы задается уравнением (7.5):

$$\begin{aligned} G_i &= n_A \mu_A + n_B \mu_B \\ &= n_A \left(\mu_A^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \right) + n_B \left(\mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \right). \end{aligned}$$

Это выражение можно упростить, если договориться в дальнейшем обозначать давление газа *относительно* p^\ominus просто как p , т. е. заменить $\frac{p}{p^\ominus}$ на p , в результате чего предыдущая формула примет вид

$$G_i = n_A (\mu_A^\ominus + RT \ln p) + n_B (\mu_B^\ominus + RT \ln p). \quad (7.15)^\circ$$

Чтобы отметить уравнения, в которых использовано это обозначение, их нумерация дается в фигурных скобках, например $\{1\}$, $\{2\}$, ...; при этом следует не забывать проводить обратную замену p на $\frac{p}{p^\ominus}$ при любых термодинамических расчетах. Практически это означает, что вместо отношения двух размерных величин используется безразмерная величина, численно равная давлению p в барах. Парциальные давления газов после смешения будут равны p_A и p_B , причем $p_A + p_B = p$. Полная энергия Гиббса такой системы

$$G_f = n_A \{ \mu_A^\ominus + RT \ln p_A \} + n_B \{ \mu_B^\ominus + RT \ln p_B \}. \quad (7.16)^\circ$$

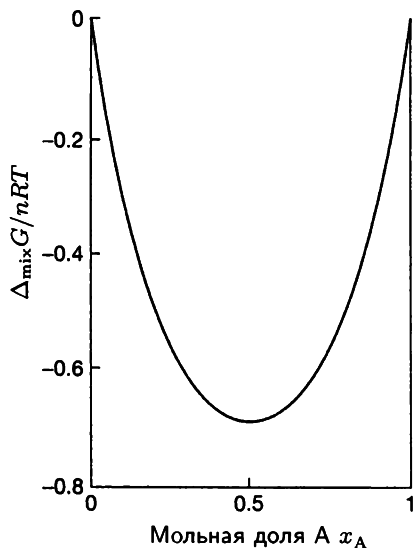


Рис. 7.6. Энергия Гиббса смешения двух идеальных газов и (что обсуждается в дальнейшем) двух жидкостей, образующих идеальный раствор. Энергия Гиббса смешения отрицательна для всех составов и температур, поэтому идеальные газы самопроизвольно смешиваются в любых пропорциях.

Разность $G_f - G_i$, т. е. энергия Гиббса смешения $\Delta_{\text{mix}}G$, составляет

$$\Delta_{\text{mix}}G = n_A RT \ln \frac{p_A}{p} + n_B RT \ln \frac{p_B}{p}. \quad (7.17)^\circ$$

На этом этапе можно заменить n_j на $x_j n$ и использовать закон Дальтона (разд. 1.2г), чтобы написать $\frac{p_j}{p} = x_j$ для каждого компонента. В результате получаем следующее выражение:

$$\Delta_{\text{mix}}G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B). \quad (7.18)^\circ$$

Так как мольная доля никогда не бывает больше 1, значения логарифмов в этом уравнении отрицательны, и $\Delta_{\text{mix}}G < 0$ (рис. 7.6). Отрицательное значение $\Delta_{\text{mix}}G$ подтверждает тот факт, что идеальные газы самопроизвольно смешиваются в любой пропорции. Однако значение уравнения (7.18) этим не ограничивается; с его помощью процесс смешения можно характеризовать количественно. Согласно этому уравнению, $\Delta_{\text{mix}}G$ прямо пропорционально температуре, но не зависит от полного давления.

Пример 7.2. Расчет энергии Гиббса смешения.

Сосуд разделен перегородкой на две одинаковые части (рис. 7.7). В одной из них содержится 3.0 моля N_2 при 25°C , в другой — 1.0 моль N_2 при 25°C . Вычислите энергию Гиббса процесса смешения при удалении перегородки. Газы считайте идеальными.

Методика решения. Решение задачи начнем с расчета первоначального значения энергии Гиббса системы через химические потенциалы компонентов. Для этого необходимо знать давление каждого газа. Примем давление азота равным p ; тогда

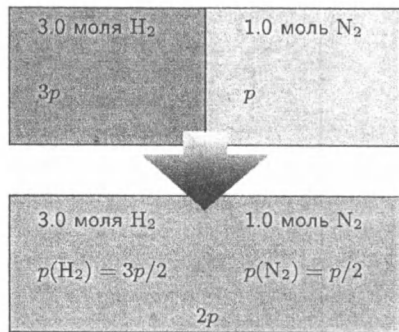


Рис. 7.7. Начальное и конечное состояния системы при расчете энергии Гиббса смешения газов с различными начальными давлениями.

давление водорода можно рассчитать как произведение p на коэффициент, определяемый с помощью газовых законов. Затем рассчитаем энергию Гиббса системы при удалении перегородки. Объем каждого газа удваивается, поэтому парциальное давление уменьшается вдвое.

Ответ. Если давление азота равно p , давление водорода равно $3p$; тогда энергия Гиббса системы до смешения составляет

$$G_i = (3.0 \text{ моль})\{\mu^\ominus(\text{H}_2) + RT \ln 3p\} + (1.0 \text{ моль})\{\mu^\ominus(\text{N}_2) + RT \ln p\}.$$

Парциальные давления азота и водорода после удаления перегородки уменьшаются до $\frac{1}{2}p$ и $\frac{3}{2}p$ соответственно. Следовательно, энергия Гиббса изменяется до

$$G_f = (3.0 \text{ моль})\left\{\mu^\ominus(\text{H}_2) + RT \ln \frac{3}{2}p\right\} + (1.0 \text{ моль})\left\{\mu^\ominus(\text{N}_2) + RT \ln \frac{1}{2}p\right\}.$$

Энергия Гиббса смешения есть разность этих двух величин:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}}G &= (3.0 \text{ моль})RT \ln \left(\frac{\frac{3}{2}p}{3p}\right) + (1.0 \text{ моль})RT \ln \left(\frac{\frac{1}{2}p}{p}\right) \\ &= -(3.0 \text{ моль})RT \ln 2 - (1.0 \text{ моль})RT \ln 2 \\ &= -(4.0 \text{ моль})RT \ln 2 = -6.9 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Примечание. В этом примере величина $\Delta_{\text{mix}}G$ определяется суммой двух составляющих: самого смешения и изменения давления обоих газов до конечного значения $2p$. Если 3.0 моля H_2 смешиваются с 1.0 молем N_2 при неизменном давлении, то изменение энергии Гиббса равно -5.6 кДж независимо от величины давления.

Упражнение 7.2. Предположим, что 2.0 моля H_2 при 2.0 атм и 25°C и 4.0 моля N_2 при 3.0 атм и 25°C смешаны в сосуде постоянного объема. Рассчитайте $\Delta_{\text{mix}}G$. Каким было бы значение $\Delta_{\text{mix}}G$, если бы давление при смешении оставалось равным начальному?

$$[-9.7 \text{ кДж}, -9.5 \text{ кДж}]$$

б) Другие термодинамические функции смешения

Так как $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} = -S$, из уравнения (7.18) следует, что смешение идеальных газов приводит к **энтропии смешения** $\Delta_{\text{mix}}S$, которая равна

$$\Delta_{\text{mix}}S = -\left(\frac{\partial \Delta_{\text{mix}}G}{\partial T}\right)_{p,n_A,n_B} = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B). \quad (7.19)^\circ$$

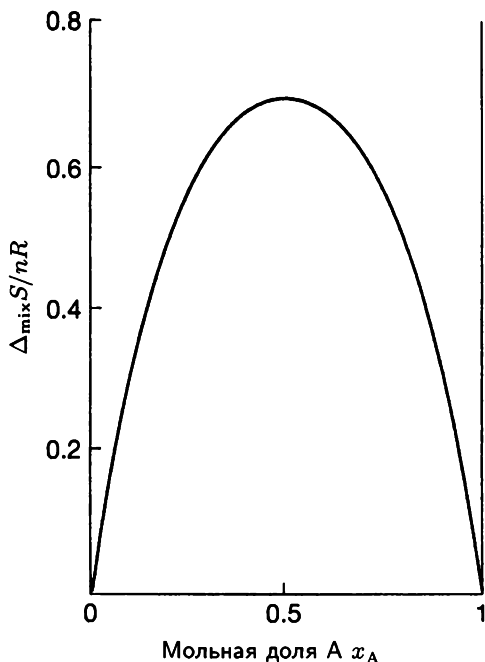


Рис. 7.8. Энтропия смешения двух идеальных газов и (что обсуждается в дальнейшем) двух жидкостей, образующих идеальный раствор. Энтропия возрастает для всех составов и температур, поэтому идеальные газы самопроизвольно смешиваются в любых пропорциях. Так как при смешении газов теплообмена с окружением нет, энтропия внешней среды не изменяется. Следовательно, этот график также показывает общую энтропию системы и окружения при смешении идеальных газов.

Так как $\ln x < 0$, то $\Delta_{\text{mix}}S > 0$ для всех составов (рис. 7.8). Это увеличение энтропии находится в соответствии с представлениями об увеличении беспорядка при распространении одного газа в объеме другого. В примере 7.2 было получено выражение $-(4.0 \text{ моля}) RT \ln 2$ для энергии Гиббса смешения водорода и азота; соответствующее значение энтропии смешения равно $+(4.0 \text{ моля}) R \ln 2$ или $+23 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$.

Величину изобарно-изотермической (постоянные давление и температура) **энтальпии смешения** $\Delta_{\text{mix}}H$ двух идеальных газов можно найти с помощью соотношения $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (так как процесс изотермический). Из уравнений (7.18) и (7.19) находим

$$\Delta_{\text{mix}}H = 0. \quad (7.20)^\circ$$

Таким образом, энтальпия смешения в этом случае равна нулю, как и должно быть для газообразных смесей, молекулы которых не взаимодействуют друг с другом. Отсюда следует, что движущей силой смешения является увеличение энтропии системы, так как энтропия внешней среды остается без изменений.

7.3. Химические потенциалы жидкостей

Чтобы обсуждать равновесные свойства жидкой смеси, необходимо знать, как меняются химические потенциалы ее компонентов при изменении состава. Для расчета этих величин воспользуемся тем фактом, что при равновесии

химический потенциал вещества в газовой фазе равен его химическому потенциалу в жидкости.

а) Идеальные растворы

Величины, относящиеся к индивидуальным веществам, в дальнейшем будем обозначать верхним индексом *; так, химический потенциал чистого вещества А записывается как μ_A^* или как $\mu_A^*(ж.)$, если надо указать его фазовое состояние (А — жидкость). Так как давление насыщенного пара жидкого вещества А равно p_A^* , то, в соответствии с уравнением (7.14), химический потенциал А в паровой фазе равен $\mu^\ominus + RT \ln p_A^*$ (где p_A^* — относительное давление $\frac{p_A}{p^\ominus}$).

При равновесии химические потенциалы А в жидкой и паровой фазах равны (рис. 7.9); поэтому можно написать

$$\mu_A^* = \mu_A^\ominus + RT \ln p_A^*. \quad \{7.21\}$$

Если в жидкой фазе присутствует растворенное вещество, то химический потенциал А в жидкости равен μ_A , а давление пара составляет p_A . В этом случае

$$\mu_A = \mu_A^\ominus + RT \ln p_A. \quad \{7.22\}$$

Комбинируя два последних выражения и сокращая стандартный химический потенциал газа, получаем

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \frac{p_A}{p_A^*}. \quad (7.23)$$



Рис. 7.9. При равновесии химические потенциалы вещества А в газовой и конденсированной фазах равны друг другу. Равенство сохраняется и в присутствии растворенного вещества. Так как химический потенциал А в паровой фазе зависит от его парциального давления, химический потенциал жидкого вещества А может быть выражен через парциальное давление его пара.

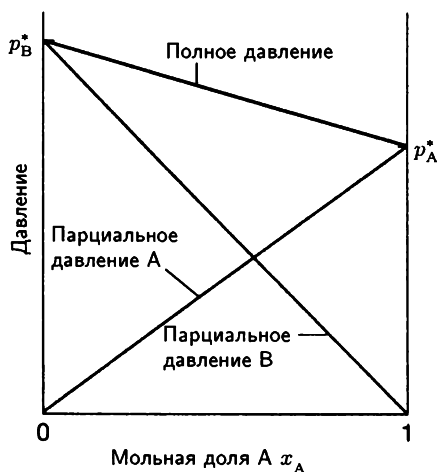


Рис. 7.10. Полное и парциальные давления паров над идеальной бинарной смесью пропорциональны мольным долям компонентов.

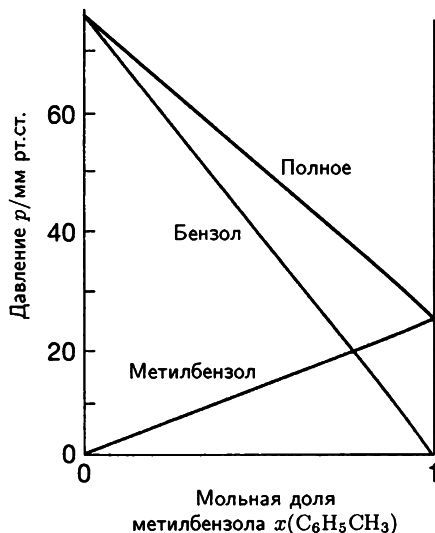


Рис. 7.11. Смесью двух структурно подобных жидкостей, в данном случае бензола и толуола, ведет себя почти как идеальный раствор; зависимости давлений паров компонентов от состава аналогичны таковым для идеального раствора.

Для дальнейшего преобразования этого уравнения необходимо привлечь дополнительную экспериментальную информацию о связи между отношением давлений и составом жидкости. Исследуя смеси близких по свойствам жидкостей (в частности, бензола и толуола), французский химик Франсуа Рауль обнаружил, что отношение парциального давления пара растворителя над раствором заданного состава к давлению пара индивидуального вещества $\frac{p_A}{p_A^*}$ приблизительно равно его мольной доле в жидкой смеси. Этот вывод называется **законом Рауля**:

$$p_A = x_A p_A^*. \quad (7.24)^\circ$$

Этот закон графически представлен на рис. 7.10. Закон Рауля хорошо выполняется для многих растворов, особенно если они образованы структурно подобными компонентами (рис. 7.11). Смеси, которые подчиняются закону Рауля во всей области составов от чистого А до чистого В, называются **идеальными растворами**. В дальнейшем номера формул, справедливых только для идеальных растворов, отмечаются значком $^\circ$, как в уравнении (7.24).

Из уравнений (7.23) и (7.24) следует, что для идеальных растворов

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A. \quad (7.25)^\circ$$

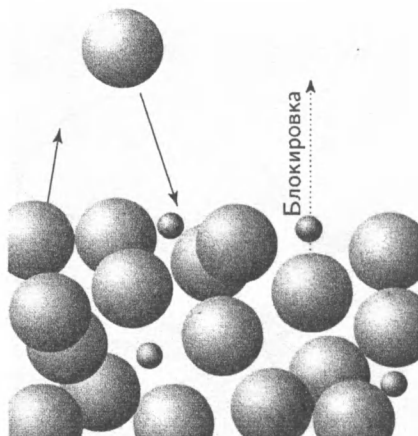


Рис. 7.12. Схема, поясняющая молекулярную интерпретацию закона Рауля. Крупные шары изображают молекулы растворителя, мелкие — растворенного вещества. Последние препятствуют переходу молекул растворителя в газовую фазу, но не мешают их возвращению.

Это важнейшее равенство можно рассматривать как *определение* идеального раствора (так как скорее закон Рауля вытекает из него, а не наоборот). В действительности, это определение лучше, чем уравнение (7.24), так как при выводе его не делалось допущения об идеальности газа.

Молекулярная интерпретация 7.1.

Закон Рауля можно объяснить на молекулярном уровне, если сопоставить количество молекул, покидающих жидкость и возвращающихся в нее за единицу времени. Закон отражает тот факт, что присутствие второго компонента уменьшает число молекул вещества А, уходящих с поверхности жидкости, но не влияет на количество возвращающихся молекул (рис. 7.12).

Скорость, с которой молекулы А покидают поверхность, пропорциональна их числу на ней, которое, в свою очередь, пропорционально мольной доле А:

$$\text{скорость испарения} = kx_A.$$

Здесь k — коэффициент пропорциональности. Скорость конденсации пропорциональна концентрации молекул в газовой фазе, которая, в свою очередь, пропорциональна парциальному давлению компонента А:

$$\text{скорость конденсации} = k'p_A.$$

При равновесии скорости испарения и конденсации равны, поэтому

$$k'p_A = kx_A.$$

Отсюда следует, что

$$p_A = \frac{k}{k'}x_A.$$

Для чистой жидкости $x_A = 1$; поэтому

$$p_A^* = \frac{k}{k'}.$$

Подставляя полученное равенство в предыдущее выражение, получаем уравнение (7.24).

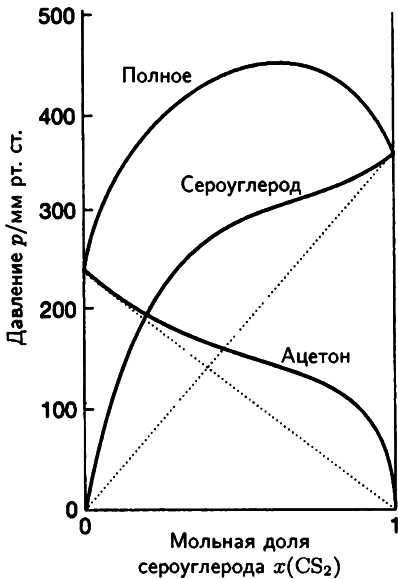


Рис. 7.13. Значительные отклонения от идеальности характерны для несхожих жидкостей (в данном случае смеси сероуглерода и ацетона).

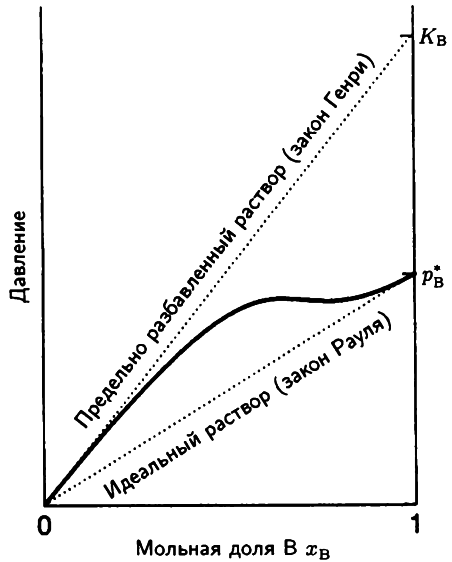


Рис. 7.14. Области применимости законов Рауля и Генри. Когда мольная доля компонента (растворителя) близка к 1, давление его пара пропорционально мольной доле, а тангенс угла наклона равен p_B^* (закон Рауля). Если количество компонента в растворе мало (растворенное вещество), давление его пара также пропорционально мольной доле, но коэффициент пропорциональности равен K_B (закон Генри).

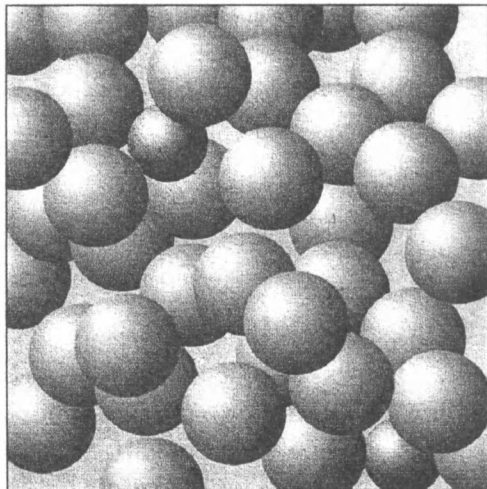
Поведение некоторых растворов существенно отклоняется от закона Рауля (рис. 7.13). Тем не менее даже в этих случаях для растворителя закон выполняется с ростом разбавления, т. е. при переходе к чистому растворителю. Таким образом, закон Рауля удовлетворительно описывает свойства растворителя в любых разбавленных растворах.

б) Предельно разбавленные растворы

В идеальных растворах как растворитель, так и растворенное вещество подчиняются закону Рауля. Английский химик Уильям Генри экспериментально обнаружил, что в реальных растворах при низкой концентрации давление пара растворенного вещества также пропорционально его мольной доле, но коэффициент пропорциональности отличен от давления пара чистого вещества (рис. 7.14). Закон Генри выражается формулой

$$p_B = x_B K_B. \quad (7.26)^\circ$$

Рис. 7.15. В разбавленном растворе молекулы растворителя (более крупные шары) находятся почти в таком же окружении, как и в чистом растворителе. Окружение же частиц второго компонента совершенно отлично от того, какое было бы в чистом растворенном веществе.



В этом выражении x_B — мольная доля растворенного вещества, K_B — эмпирическая константа (имеющая размерность давления), определяемая как тангенс угла наклона касательной к экспериментальной кривой зависимости давления пара от состава раствора при $x_B = 0$.

Смеси, в которых растворенное вещество подчиняется закону Генри, а растворитель — закону Рауля, называются **предельно разбавленными растворами**. Номера уравнений, которые можно получить из закона Генри, в дальнейшем также отмечаются верхним индексом $^{\circ}$.

Молекулярная интерпретация 7.2.

Разница в поведении растворенного вещества и растворителя при низких концентрациях (выражаемая законами Генри и Рауля соответственно) является следствием того, что в разбавленных растворах молекулы растворителя находятся почти в таком же окружении, как в чистой жидкости (рис. 7.15). Молекулы растворенного вещества, наоборот, окружены молекулами растворителя, и это окружение совершенно отлично от того, которое они имеют в отсутствие растворителя. Таким образом, растворитель ведет себя аналогично слегка измененной чистой жидкости, а поведение растворенного вещества совершенно иное, за исключением тех случаев, когда свойства молекул обоих компонентов раствора близки друг к другу. И тогда растворенное вещество подчиняется закону Рауля.

Пример 7.3. Проверка справедливости законов Рауля и Генри.

Экспериментально получены следующие значения давления пара каждого компонента в смеси пропанона (ацетона, А) и трихлорметана (хлороформа, С) при 35°C :

x_C	0	0.20	0.40	0.60	0.80	1
$p_C/\text{мм рт. ст.}$	0	35	82	142	200	273
$p_A/\text{мм рт. ст.}$	347	250	175	92	37	0

Покажите, что для каждого компонента закон Рауля выполняется при избытке этого вещества, а закон Генри — при его малых концентрациях. Найдите константы Генри для обоих компонентов.

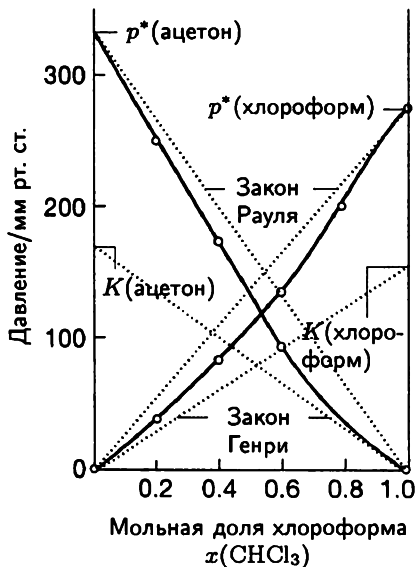


Рис. 7.16. Парциальные давления паров смеси хлороформа (трихлорметана) и ацетона (пропанона) по данным примера 7.3. Величина K получается при экстраполяции давлений паров над разбавленными растворами (подробнее см. в примере).

Методика решения. Как закон Рауля, так и закон Генри определяют форму кривых зависимости парциального давления пара от мольной доли компонента. Значит, надо построить соответствующие графики. Справедливость закона Рауля можно проверить, сравнивая положение экспериментальных точек на графике с прямой $p_J = x_J p_J^*$ в области, где преобладает тот или иной компонент (т. е. там, где он является растворителем). Для проверки справедливости закона Генри надо построить касательные $p_J = x_J K_J$ к начальным участкам кривых давления пара (при малых значениях x), где компонент можно рассматривать как растворенное вещество.

Ответ. На графике, изображенном на рис. 7.16, нанесены экспериментальные точки и пунктирные прямые, соответствующие законам Рауля и Генри. Константы Генри равны $K = 175$ мм рт. ст. для ацетона и $K = 165$ мм рт. ст. для хлороформа.

Примечание. Отметим, что система проявляет отклонения как от закона Рауля, так и от закона Генри даже вблизи составов $x = 1$ и $x = 0$ соответственно. Этот вопрос обсуждается в разд. 7.5.

Упражнение 7.4. При 25°C давление пара хлорметана над его раствором при разных мольных долях имеет следующие значения:

x	0.005	0.009	0.019	0.024
$p/\text{мм рт. ст.}$	205	363	756	946

Оцените константу Генри.

$[4 \times 10^4 \text{ мм рт. ст.}]$

Константы Генри для некоторых веществ приведены в табл. 7.1. Так как закон Генри устанавливает связь между мольной долей растворенного вещества и его парциальным давлением, то данные таблицы можно использовать также для расчета растворимости газов. В примере 7.4 выполнен такой расчет.

Таблица 7.1. Константы Генри для растворов некоторых газов в воде при 298 К^{а)}

	$K/10$ Мпа	$K/\text{мм рт. ст.}$
CO ₂	0.167	1.25×10^6
H ₂	7.12	5.34×10^7
N ₂	8.68	6.51×10^7
O ₂	4.40	3.30×10^7

^{а)} Дополнительные данные приведены в приложении 3 (ч. 3).

Пример 7.4. Использование закона Генри.

Оцените молярную растворимость (растворимость в молях на литр) кислорода в воде при 25 °С и парциальном давлении 160 мм рт. ст. (парциальное давление кислорода в воздухе на уровне моря).

Методика решения. Молярная доля растворенного вещества, согласно закону Генри, равна $x = p/K$, где p — парциальное давление растворенного газа. Единственное, что необходимо сделать, — это рассчитать молярную долю, соответствующую указанному давлению, а затем перейти от молярной доли к молярной концентрации. При пересчете сначала надо оценить количество O₂, растворенного в 1.00 кг воды (что соответствует приблизительно 1.00 л воды), а затем учесть, что раствор сильно разбавлен, и упростить полученное выражение.

Ответ. Так как количество растворенного в воде кислорода мало, его молярная доля

$$x(\text{O}_2) = \frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{O}_2) + n(\text{H}_2\text{O})} \approx \frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{H}_2\text{O})}.$$

Отсюда

$$\begin{aligned} n(\text{O}_2) &\approx x(\text{O}_2)n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{p(\text{O}_2)n(\text{H}_2\text{O})}{K} \\ &\approx \frac{(160 \text{ мм рт. ст.}) \times (55.5 \text{ моль})}{3.30 \times 10^7 \text{ мм рт. ст.}} = 2.69 \times 10^{-4} \text{ моль.} \end{aligned}$$

Итак, молярность насыщенного раствора равна 2.69×10^{-4} моль · кг⁻¹, следовательно, молярность будет равна приблизительно 2.7×10^{-4} моль · л⁻¹.

Упражнение 7.5. Рассчитайте молярную растворимость азота в воде, равновесной с воздухом при 25 °С; парциальные давления были рассчитаны в примере 1.5.

$$[0.51 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}]$$

Численные значения констант Генри для газов, растворенных в жирах и липидах, необходимы при рассмотрении процесса дыхания, особенно если речь идет об аномальных значениях парциального давления кислорода (например, при погружении на большие глубины или восхождении на горы), а также при обсуждении действия газообразных анестезирующих средств. Например, молярная растворимость газообразного O₂ в крови уменьшается при уменьшении атмосферного давления, в результате чего на больших высотах дыхание затрудняется. Растворимость воздуха в крови, наоборот, возрастает с увеличением давления. По этой причине нельзя быстро поднимать водолазов, работавших на больших глубинах продолжительное время: в результате резкого

снижения давления уменьшается растворимость газов, и в кровяном потоке образуются пузырьки, что может привести к летальному исходу.

Свойства растворов

Эта часть главы посвящена термодинамике смешения жидкостей. Сначала рассмотрим простой случай — смешение жидкостей с образованием идеального раствора — и покажем, к каким термодинамическим следствиям приводит случайное, хаотическое распределение молекул одного вида в объеме, занимаемом молекулами другого вида. На основе выполненных расчетов рассмотрим отклонения от идеальных свойств, наблюдаемые у реальных растворов.

7.4. Жидкие растворы

Термодинамика позволяет изучать свойства жидких растворов; в этом разделе будет показано, как несколько простых идей послужило толчком к развитию целой области современной физической химии.

а) Идеальные растворы

Энергия Гиббса смешения двух жидкостей, образующих идеальный раствор, рассчитывается точно так же, как и при смешении двух газов (разд. 7.2). Суммарная энергия Гиббса системы до смешения жидкостей равна

$$G_i = n_A \mu_A^* + n_B \mu_B^*.$$

После смешения химические потенциалы компонентов в смеси можно рассчитать по уравнению (7.25), и поэтому полная энергия Гиббса раствора будет равна

$$G_f = n_A \{ \mu_A^* + RT \ln x_A \} + n_B \{ \mu_B^* + RT \ln x_B \}.$$

Следовательно, энергия Гиббса смешения составляет

$$\Delta_{\text{mix}} G = nRT \{ x_A \ln x_A + x_B \ln x_B \}. \quad (7.27)^\circ$$

Здесь $n = n_A + n_B$. Как и при образовании газового раствора, идеальная энтропия смешения двух жидкостей рассчитывается по уравнению

$$\Delta_{\text{mix}} S = -nR \{ x_A \ln x_A + x_B \ln x_B \}, \quad (7.28)^\circ$$

а идеальная энтальпия смешения равна нулю.

Уравнения, описывающие энергию Гиббса смешения двух идеальных газов или жидкостей, идентичны; следовательно, справедливы все выводы, полученные ранее для газовых растворов: движущей силой образования раствора является увеличение энтропии, энтальпия смешения равна нулю. Следует, однако, отметить, что в случае жидкого раствора в понятие идеальности вкладывается несколько иной смысл. В идеальном газе отсутствуют взаимодействия между молекулами. В идеальной жидкости они есть, но энергии взаимодействия разнородных (А–В) и однородных (А–А, В–В) частиц одинаковы. Зависимость

энергии Гиббса смешения от состава жидкого раствора аналогична изображенной на рис. 7.6 для газов; то же самое можно сказать и об энтропии (рис. 7.8).

Реальные растворы образованы частицами, у которых энергии межмолекулярного взаимодействия А-А, А-В и В-В различаются. При этом не только энтальпия смешения может отличаться от нуля, но возможен и дополнительный вклад в энтропию смешения из-за того, что вместо равномерного распределения разнородных частиц в объеме раствора формируются кластеры из одинаковых частиц. Если изменения энтальпии существенны и положительные или если энтропия смешения отрицательна (вследствие реорганизации молекул с образованием более упорядоченной структуры), то энергия Гиббса смешения может оказаться положительной. В этом случае происходит самопроизвольное расслаивание жидкости. Возможен и промежуточный вариант между полной взаимной растворимостью и отсутствием ее: так называемая **ограниченная растворимость**, означающая возможность образования раствора не во всей, а только в ограниченной области составов.

б) Избыточные функции и регулярные растворы

Для описания термодинамических свойств реальных растворов используются **избыточные функции** X^E , представляющие собой разность между термодинамическими функциями смешения реального и идеального растворов. Избыточная энтропия S^E , например, определяется как

$$S^E = \Delta_{\text{mix}}S - \Delta_{\text{mix}}S^{\text{ид}}. \quad [7.29]$$

Здесь $\Delta_{\text{mix}}S^{\text{ид}}$ определяется по формуле (7.28). Избыточные энтальпия и объем равны соответствующим функциям смешения реального раствора, так как для идеального раствора эти величины имеют нулевые значения.

Отличие избыточных величин от нулевых значений указывает степень отклонения от идеальности. Так, используется модель **регулярных растворов**, для которых $H^E \neq 0$, но $S^E = 0$. Регулярный раствор можно представить как смесь равномерно распределенных частиц различных видов (что характерно для идеального раствора), энергии взаимодействия которых различаются. Два примера концентрационной зависимости избыточных функций приведены на рис. 7.17.

Чтобы дать количественное описание избыточных функций, предположим, что избыточная энтальпия зависит от концентрации следующим образом:

$$H^E = n\beta RTx_Ax_B. \quad (7.30)$$

Здесь β — некоторый параметр. Если обозначить через w энергию взаимодействия частиц АВ, отсчитанную относительно уровня энергий парных взаимодействий АА и ВВ, то можно считать, что $\beta = w/RT$. Графики функций, описываемых уравнением (7.30), приведены на рис. 7.18. Видно, что эти линии аналогичны экспериментальной кривой, изображенной на рис. 7.17. Если $\beta < 0$, процесс смешения является экзотермическим, и взаимодействие разнородных частиц растворитель-растворенное вещество оказывается более

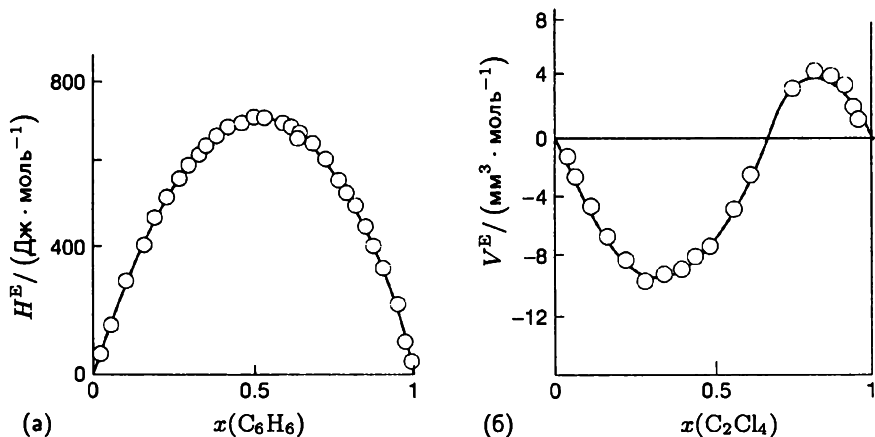


Рис. 7.17. Экспериментально полученные избыточные функции при 25 °С. (а) H^E для смеси бензол/циклогексан; график демонстрирует эндотермический характер процесса смешения (для идеального раствора $\Delta_{\text{mix}}H = 0$). (б) Избыточный объем V^E для смеси тетрахлорэтен/циклопентан; из графика видно, что при малом содержании тетрахлорэтена наблюдается сокращение объема, а при больших концентрациях — увеличение (так как для идеального раствора $\Delta_{\text{mix}}V = 0$).

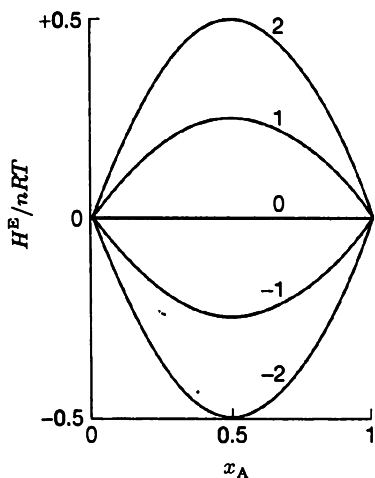


Рис. 7.18. Избыточная энтальпия раствора, пропорциональная $\beta x_A x_B$, при различных значениях параметра β .

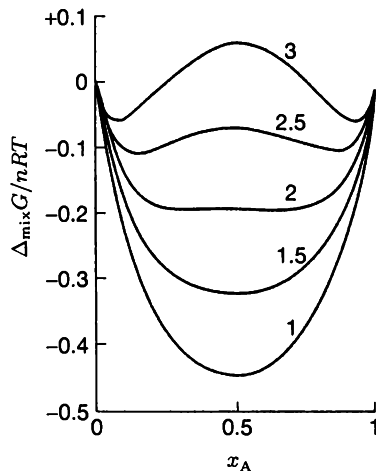


Рис. 7.19. Энергия Гиббса смешения при различных значениях параметра β .

предпочтительным, чем взаимодействие однородных частиц. Если $\beta > 0$, смешение сопровождается поглощением теплоты (эндотермический процесс). Так как для регулярных растворов энтропия смешения совпадает с идеальной величиной, избыточная энергия Гиббса равна избыточной энтальпии, и, значит, энергия Гиббса смешения может быть рассчитана по формуле

$$\Delta_{\text{mix}}G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \beta x_A x_B). \quad (7.31)$$

На рис. 7.19 приведены концентрационные зависимости $\Delta_{\text{mix}}G$ при различных значениях параметра β . Обращает на себя внимание тот факт, что при $\beta > 2$ функция имеет два минимума, разделенных максимумом. С физико-химической точки зрения это означает, что раствор самопроизвольно расслаивается на две фазы, составы которых соответствуют минимумам, так как в результате этого процесса уменьшается полная энергия Гиббса системы. К этому вопросу мы еще вернемся при рассмотрении материала разд. 7.8 и 8.5.

7.5. Коллигативные свойства растворов

Ниже рассматриваются интересные свойства, присущие растворам: повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания и осмотическое давление. У разбавленных растворов эти свойства зависят только от числа частиц растворенного вещества, но не от их природы. Поэтому их называют **коллигативными свойствами** (в том смысле, что они «зависят от количества»).

Для описания коллигативных свойств растворов необходимо сделать некоторые допущения. Во-первых, растворенное вещество считается нелетучим, т. е. не дает вклада в паровую фазу. Во-вторых, предполагается, что растворенное вещество не образует твердого раствора с растворителем, т. е. при замерзании раствора из него начинает выделяться чистый растворитель. Второе допущение весьма жесткое, но оно действительно выполняется для многих смесей; его введение позволяет упростить алгебраические выкладки, но ничего не меняет по сути.

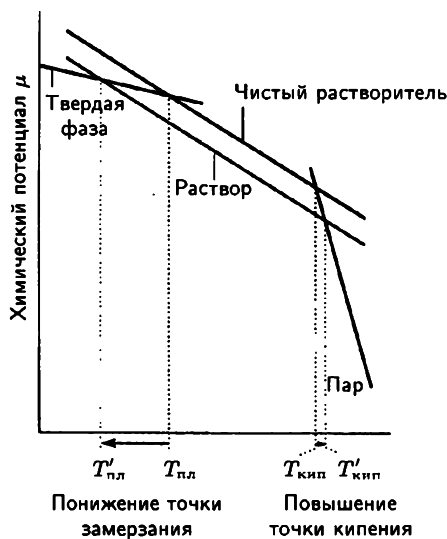


Рис. 7.20. Химический потенциал растворителя в присутствии растворенного вещества. Уменьшение химического потенциала растворителя сильнее сказывается на изменении температуры замерзания раствора, чем на его температуре кипения, из-за различия в величинах углов, под которыми пересекаются линии (эти величины определяются энтропиями фаз, см. рис. 6.8.).

а) Особенности коллигативных свойств

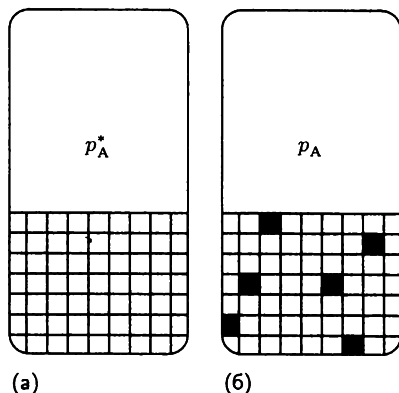
Причиной появления у растворов коллигативных свойств является уменьшение химического потенциала жидкости в присутствии растворенного вещества. Химический потенциал чистой жидкости равен μ_A^* , при добавлении второго компонента он уменьшается до $\mu_A^* + RT \ln x_A$ ($\ln x_A < 0$, так как $x_A < 1$). На значение химического потенциала растворителя в газовой или твердой фазах растворенное вещество из-за его отсутствия в этих фазах непосредственного влияния не оказывает. Как видно из рис. 7.20, уменьшение химического потенциала растворителя приводит к тому, что равновесие жидкость–пар устанавливается при более высокой температуре (температура кипения повышается), а равновесие жидкость–твердая фаза — при более низкой (температура плавления (замерзания) понижается).

Молекулярная интерпретация 7.3.

Уменьшение химического потенциала растворителя нельзя объяснить различиями в энергиях взаимодействия молекул растворителя и растворенного вещества, так как этот эффект наблюдается и у идеальных растворов (энтальпия смешения которых равна нулю). Если это не энтальпийный эффект, то он должен быть связан с энтропией.

Энтропия чистого жидкого растворителя отражает степень упорядочения его молекул. Давление пара отражает стремление раствора перейти в состояние с большей энтропией, которое достигается при испарении жидкости с образованием менее упорядоченной газовой фазы. При растворении вещества появляется дополнительный вклад в энтропию жидкой фазы, даже если образуется идеальный раствор. Так как энтропия жидкости стала больше, чем в случае чистого растворителя, тенденция к переходу молекул в газовую фазу должна уменьшиться (рис. 7.21). Таким образом, в присутствии растворенного вещества давление пара растворителя понижается; следовательно, температура кипения возрастает.

Рис. 7.21. Давление пара чистой жидкости определяется соотношением между степенью увеличения беспорядка при испарении жидкости и уменьшением беспорядка в окружении вследствие теплоотдачи. (а) Структуру жидкости можно схематично представить в виде сетки. (б) Когда присутствует растворенное вещество (темные квадраты), разупорядоченность конденсированной фазы выше, чем в случае чистой жидкости, вследствие чего уменьшается тенденция к переходу молекул в пар, повышающая неупорядоченность системы.



Аналогично, избыточная неупорядоченность молекул в растворе по сравнению с чистым растворителем препятствует процессу замерзания. Следовательно, равновесие между твердой и жидкой фазами достигается при более низких температурах, т. е. температура замерзания понижается.

Чтобы количественно оценить повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания, найдем температуру (для давления 1 атм), при которой одна фаза (чистый растворитель в газообразном или твердом состоянии) имеет тот же химический потенциал, что и растворитель в растворе. Это — новая температура равновесного фазового перехода при 1 атм, т. е. новая температура кипения или замерзания растворителя.

б) Повышение температуры кипения

В процессе кипения устанавливается гетерогенное равновесие между растворителем в паре и в растворе при 1 атм (рис. 7.22). Обозначим растворитель буквой А, растворенное вещество — В. Условием равновесия при некоторой температуре T является равенство химических потенциалов:

$$\mu_A^*(\text{газ}) = \mu_A^*(\text{ж.}) + RT \ln x_A. \quad (7.32)$$

(Здесь и ниже предполагается, что процесс происходит при давлении 1 атм.) В обосновании 7.2 из уравнения (7.32) выводится такое следствие: присутствие растворенного вещества в количестве x_B приводит к повышению температуры кипения от T^* до $T^* + \Delta T$, где

$$\Delta T = K x_B, \quad K = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{\text{vap}} H}. \quad (7.33)^\circ$$

Обоснование 7.2.

Преобразуем уравнение (7.32) таким образом:

$$\ln(1 - x_B) = \frac{\mu_A^*(\text{газ}) - \mu_A^*(\text{ж.})}{RT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} G}{RT}.$$

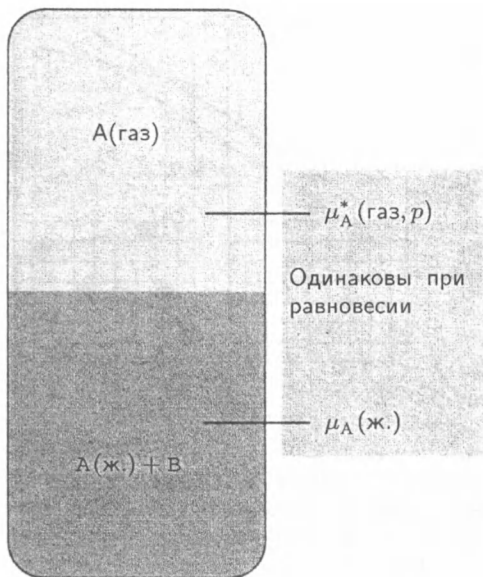


Рис. 7.22. Гетерогенное равновесие между веществом А в чистой паровой фазе и в смеси, положенное в основу расчетов при оценке температуры кипения раствора. А — растворитель, В — нелетучее растворенное вещество.

Здесь $\Delta_{\text{vap}}G$ — энергия Гиббса испарения чистого растворителя (А), x_B — мольная доля растворенного вещества, причем $x_A + x_B = 1$. Напишем выражение для энергии Гиббса как суммы энтальпийной и энтропийной составляющих,

$$\Delta_{\text{vap}}G = \Delta_{\text{vap}}H - T\Delta_{\text{vap}}S,$$

и пренебрежем незначительной температурной зависимостью $\Delta_{\text{vap}}H$ и $\Delta_{\text{vap}}S$. Тогда

$$\ln(1 - x_B) = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT} - \frac{\Delta_{\text{vap}}S}{R}.$$

При $x_B = 0$ температура кипения раствора равна ее величине T^* для чистого растворителя А и

$$\ln 1 = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT^*} - \frac{\Delta_{\text{vap}}S}{R}.$$

Так как $\ln 1 = 0$, разность двух уравнений составляет

$$\ln(1 - x_B) = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right).$$

Предположим теперь, что количество растворенного вещества в растворе настолько мало, что $x_B \ll 1$. Тогда $\ln(1 - x_B) \approx -x_B$ и, следовательно,

$$x_B = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T} \right).$$

Учитывая, что $T \approx T^*$, можно написать

$$\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T} = \frac{T - T^*}{TT^*} \approx \frac{\Delta T}{T^{*2}}.$$

Здесь $\Delta T = T - T^*$. Выведенное выражение для x_B преобразуется к виду уравнения (7.33).

Таблица 7.2. Криоскопические и эбулиоскопические постоянные^{а)}

	$K_k/(K/(\text{моль} \cdot \text{кг}^{-1}))$	$K_b/(K/(\text{моль} \cdot \text{кг}^{-1}))$
Бензол	5.12	2.53
Камфора	40	
Фенол	7.27	3.04
Вода	1.86	0.51

^{а)} Дополнительные данные приведены в приложении 3 (ч. 3).

Так как при выводе уравнения (7.33) не делалось никаких предположений о природе растворенного вещества — фигурировала только его мольная доля — можно сделать вывод, что повышение температуры кипения является коллигативным свойством. Величина ΔT в действительности зависит от свойств растворителя; так, самые большие изменения наблюдаются у растворителей с высокими точками кипения.¹⁾ Что касается практического использования уравнения (7.33), то следует напомнить, что мольная доля B пропорциональна моляльности раствора b , и тогда можно написать

$$\Delta T = K_b b. \quad (7.34)$$

Здесь K_b — эмпирическая эбулиоскопическая постоянная растворителя (табл. 7.2).

в) Понижение температуры замерзания

В этом разделе рассматривается гетерогенное равновесие между чистым твердым растворителем A и раствором, в котором мольная доля растворенного вещества равна x_B (рис. 7.23). При температуре замерзания химические потенциалы A в обеих фазах равны:

$$\mu_A^*(\text{тв.}) = \mu_A^*(\text{ж.}) + RT \ln x_A. \quad (7.35)$$

Единственное различие между данным и предыдущим расчетами заключается в том, что вместо химического потенциала вещества A в паровой фазе рассматривается его химический потенциал в твердой фазе. Поэтому по аналогии с уравнением (7.33) можно сразу же написать результат:

$$\Delta T = K' x_B, \quad K' = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{\text{fus}} H}. \quad (7.36)^\circ$$

Здесь ΔT — понижение температуры замерзания (или плавления) $T^* - T$, $\Delta_{\text{fus}} H$ — энтальпия плавления растворителя. Большее понижение наблюдается у растворителей с низкими значениями энтальпии плавления и высокими температурами плавления. В случае разбавленных растворов мольная доля

¹⁾ Согласно правилу Трутона (разд. 4.3а), $\Delta_{\text{vap}} H/T^*$ есть величина постоянная; следовательно, уравнение (7.33) можно написать в виде $\Delta T \propto T^*$, откуда следует, что повышение температуры кипения от $\Delta_{\text{vap}} H$ не зависит.

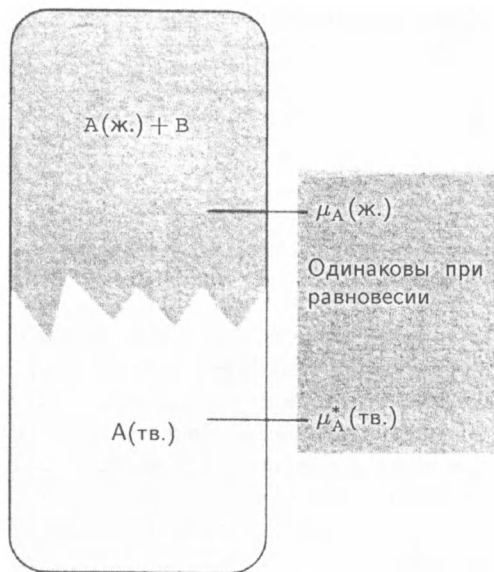


Рис. 7.23. Гетерогенное равновесие между веществом А в чистой твердой фазе и в смеси, рассматриваемое при расчете понижения температуры замерзания раствора. А — растворитель, В — растворенное вещество, не образующее растворов с А в твердом состоянии.

пропорциональна молярности раствора b , так что обычно последнее уравнение записывается в виде

$$\Delta T = K_{\kappa} b. \quad (7.37)$$

Здесь K_{κ} — эмпирическая **криоскопическая постоянная** (табл. 7.2). Если криоскопическая постоянная растворителя известна, с помощью полученного выражения можно определить молярную массу растворенного вещества. Данный метод называют **криоскопией**; однако в настоящее время он представляет скорее исторический, чем практический интерес.

г) Растворимость

Хотя растворимость, строго говоря, не относится к коллигативным свойствам, ее величину можно оценить, используя те же приемы, что и выше. При соприкосновении растворителя с твердым веществом происходит растворение вещества вплоть до образования насыщенного раствора. Насыщение — это состояние равновесия между не растворяющимся более и растворенным веществом В. Следовательно, в случае насыщенного раствора химические потенциалы вещества В в твердой фазе $\mu_B^*(\text{тв.})$ и в растворе μ_B должны быть одинаковыми (рис. 7.24). Так как справедливо соотношение

$$\mu_B = \mu_B^*(\text{ж.}) + RT \ln x_B,$$

можно написать

$$\mu_B^*(\text{тв.}) = \mu_B^*(\text{ж.}) + RT \ln x_B. \quad (7.38)$$

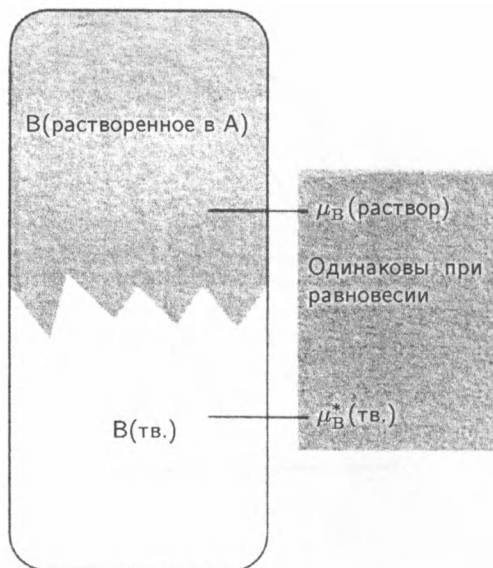


Рис. 7.24. Гетерогенное равновесие между чистым твердым веществом В и веществом В в растворе, рассматриваемое при расчете растворимости.

Это выражение аналогично первому уравнению предыдущего раздела с той лишь разницей, что соответствующие величины относятся к растворенному веществу В, а не к растворителю А.

Итак, стартовые позиции одинаковые, но цели — разные. В данном случае нужно найти равновесную мольную долю В в растворе при заданной температуре T . Для этого сначала преобразуем уравнение (7.38):

$$\begin{aligned} \ln x_B &= \frac{\mu_B^*(\text{тв.}) - \mu_B^*(\text{ж.})}{RT} = -\frac{\Delta_{\text{fus}}G}{RT} \\ &= -\frac{\Delta_{\text{fus}}H}{RT} + \frac{\Delta_{\text{fus}}S}{R}. \end{aligned}$$

Известно, что при температуре плавления растворенного вещества T^* изменение энергии Гиббса $\Delta_{\text{fus}}G = 0$, поэтому $\frac{\Delta_{\text{fus}}G}{RT^*} = 0$; следовательно, прибавление этого слагаемого к правой части предыдущего выражения не нарушит знака равенства:

$$\begin{aligned} \ln x_B &= -\frac{\Delta_{\text{fus}}H}{RT} + \frac{\Delta_{\text{fus}}S}{R} + \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{RT^*} - \frac{\Delta_{\text{fus}}S}{R} \\ &= -\frac{\Delta_{\text{fus}}H}{RT} + \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{RT^*}. \end{aligned}$$

Отсюда следует, что

$$\ln x_B = -\frac{\Delta_{\text{fus}}H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right). \quad (7.39)^\circ$$

График функции, описываемой уравнением (7.39), изображен на рис. 7.25. Он показывает, что растворимость В экспоненциально падает с понижением

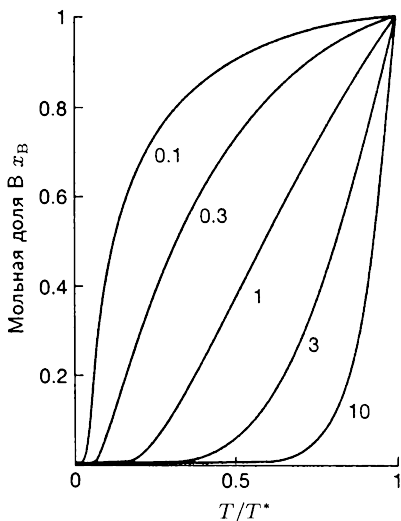


Рис. 7.25. Зависимость растворимости (мольной доли растворенного вещества в насыщенном растворе) от температуры (T^* — температура замерзания чистого растворенного вещества). Цифры у кривых соответствуют величине $\frac{\Delta_{\text{fus}}H}{RT^*}$.

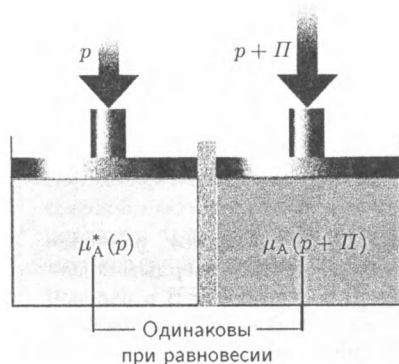


Рис. 7.26. Равновесие, рассматриваемое при расчете осмотического давления Π . Слева от полупроницаемой мембраны находится чистый растворитель А при давлении p , справа — А в растворе при давлении $p + \Pi$.

температуры; при этом вещества с более высокими температурами плавления и большими энтальпиями плавления при нормальных температурах растворяются хуже. Однако к выводам из уравнения (7.39) следует относиться с осторожностью, так как в его основе лежат довольно грубые приближения: например, постулируется идеальность раствора. На приближенный характер этого уравнения указывает и тот факт, что с его помощью нельзя объяснить различную растворимость веществ в разных растворителях, так как нигде свойства растворителя не фигурируют.

д) Осмос

Явление **осмоса** (что по-гречески значит «толкать») представляет собой самопроизвольный переход чистого растворителя в раствор, отделенный от него **полупроницаемой мембраной**, т. е. перегородкой, проницаемой для молекул растворителя, но непроницаемой для растворенного вещества (рис. 7.26). **Осмотическое давление Π** — это давление, которое надо приложить к раствору для прекращения переноса растворителя. Один из наиболее важных примеров осмоса — транспорт жидкостей через клеточную мембрану, диализ (см. дополнение 7.1). Кроме того, это явление лежит в основе **осмометрии** — метода определения молярных масс по результатам измерения осмотического

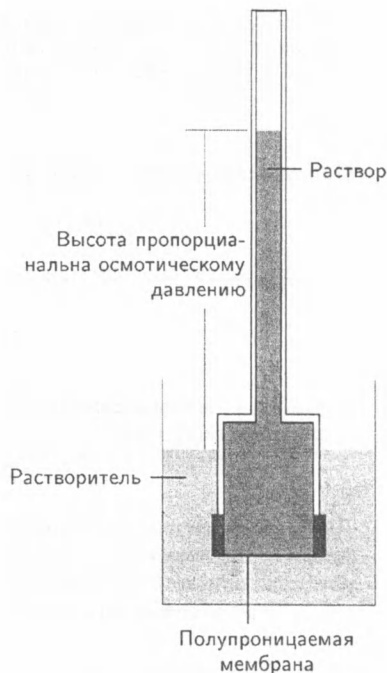


Рис. 7.27. Простейшая схема измерения осмотического давления. Равновесные концентрации A с обеих сторон мембраны устанавливаются, когда гидростатическое давление компенсирует осмотическое.

давления. Осмометрия широко используется для нахождения молярных масс макромолекул.

На рис. 7.27 в упрощенном виде представлена схема устройства для изучения явления осмоса, которое приводит к избыточному давлению на поршень со стороны раствора. Равновесие достигается, когда гидростатическое давление столба жидкости равно осмотическому давлению. Реальная картина несколько сложнее, так как добавление растворителя к раствору приводит к разбавлению, и учесть этот процесс с помощью представленной схемы (рис. 7.26) невозможно, поскольку здесь нет никаких потоков и концентрации остаются неизменными.

В основу термодинамического описания явления осмоса положено представление о том, что при равновесии химические потенциалы растворителя с обеих сторон мембраны должны быть равными. Как показано в обосновании 7.3, из этого равенства следует, что в разбавленных растворах осмотическое давление описывается **уравнением Вант—Гоффа**

$$\Pi = [B]RT, \quad (7.40)^\circ$$

где $[B] = n_B/V$ — молярность раствора.

Обоснование 7.3.

С одной стороны мембраны находится чистый растворитель под давлением p ; его химический потенциал равен $\mu_A^*(p)$. С другой стороны находится раствор; химический потенциал растворителя в нем оказывается меньше из-за присутствия растворенного вещества, введение которого снижает мольную долю растворителя

от 1 до x_A . В то же время химический потенциал А увеличивается из-за большего давления $p + \Pi$, испытываемого раствором. При равновесии химические потенциалы А одинаковы с обеих сторон мембраны, и можно написать

$$\mu_A^*(p) = \mu_A(x_A, p + \Pi).$$

Присутствие растворенного вещества учитывается обычным способом:

$$\mu_A(x_A, p + \Pi) = \mu_A^*(p + \Pi) + RT \ln x_A.$$

Влияние давления описывается уравнением (5.14) (разд. 5.5):

$$\mu_A^*(p + \Pi) = \mu_A^*(p) + \int_p^{p+\Pi} V_m dp.$$

Здесь V_m — мольный объем чистого растворителя А. Объединив три последних уравнения, получаем

$$-RT \ln x_A = \int_p^{p+\Pi} V_m dp.$$

Для разбавленных растворов $\ln x_A$ можно заменить на $\ln(1 - x_B) \approx -x_B$. Примем, что интервал давлений невелик, так что мольный объем растворителя в его пределах остается постоянным. Следовательно, V_m можно вынести за знак интеграла, в результате чего получаем следующее уравнение:

$$RT x_B = \Pi V_m.$$

Если раствор разбавленный, $x_B \approx \frac{n_B}{n_A}$. Кроме того, так как $n_A V_m = V$ (полный объем растворителя), последнее выражение можно упростить и привести его к виду уравнения (7.40).

Дополнение 7.1. Диализ и связывание белков

При проведении диализа раствор, содержащий макромолекулы и меньшие по размерам ионы, помещают в сосуд, изготовленный из материала, действующего как полупроницаемая мембрана. Затем этот сосуд опускают в растворитель. Мембрана пропускает только небольшие ионы, которые мигрируют через нее, оставляя макрочастицы внутри сосуда. Диализ используют при изучении процессов взаимодействия молекул малых размеров с макромолекулами, например ингибирования ферментов, связывания антибиотиков с ДНК и других процессов, в ходе которых возможно или, наоборот, невозможно взаимодействие частиц с сильно различающимися массами.

Предположим, что молярная концентрация макромолекул М равна $[M]$, а полная концентрация частиц небольшого размера А равна $[A]_{\text{внут}}$. Эта полная концентрация складывается из концентраций свободных и связанных частиц А, которые обозначим как $[A]_{\text{своб}}$ и $[A]_{\text{связ}}$ соответственно. В состоянии равновесия химический потенциал чистого А в растворе макромолекул равен химическому потенциалу А в растворе по другую сторону мембраны, где концентрация А равна $[A]_{\text{внеш}}$. Равенство $\mu_{A, \text{своб}} = \mu_{A, \text{внеш}}$ подразумевает, что $[A]_{\text{своб}} = [A]_{\text{внеш}}$, так что коэффициенты активности А одинаковы в обоих растворах. Следовательно, измеряя концентрацию А во «внешнем» растворе,

мы тем самым определяем концентрацию несвязанных А в растворе макромолекул и по разности $[A]_{\text{внут}} - [A]_{\text{своб}}$, равной $[A]_{\text{внут}} - [A]_{\text{внеш}}$ находим концентрацию связанного компонента А. В среднем число ν молекул А, связанных с М, представляет собой отношение

$$\nu = \frac{[A]_{\text{связ}}}{[M]} = \frac{[A]_{\text{внут}} - [A]_{\text{внеш}}}{[M]}.$$

Связанные и несвязанные молекулы А находятся в равновесии ($M + A \rightleftharpoons MA$), поэтому их концентрации связаны через константу равновесия K (см. гл. 9):

$$K = \frac{[MA]}{[M]_{\text{своб}}[A]_{\text{своб}}} = \frac{[A]_{\text{связ}}}{([M] - [A]_{\text{связ}})[A]_{\text{своб}}}.$$

Поделив обе части выражения на $[M]$ и заменив $[A]_{\text{своб}}$ на $[A]_{\text{внеш}}$, приходим к равенству

$$K = \frac{\nu}{(1 - \nu)[A]_{\text{внеш}}}.$$

Если все макромолекулы состоят из N одинаковых и независимых фрагментов, то каждую из них можно рассматривать как N отдельных более мелких макромолекул, которые характеризуются одним и тем же значением K . Среднее количество молекул А, приходящихся на такой фрагмент, равно ν/N , поэтому последнее уравнение можно преобразовать к виду

$$K = \frac{\nu/N}{(1 - \frac{\nu}{N})[A]_{\text{внеш}}},$$

откуда следует

$$\frac{\nu}{[A]_{\text{внеш}}} = KN - K\nu.$$

Полученное выражение называют *уравнением Скэтчарда*. В соответствии с ним график зависимости $\nu/[A]_{\text{внеш}}$ от ν должен представлять собой прямую линию с наклоном $-K$, которая пересекается с осью ординат ($\nu = 0$) в точке KN (рис. Д7.1). Из этих двух величин можно найти константу равновесия реакции связывания, энтальпию этой реакции (по температурной зависимости K и уравнению Вант-Гоффа, см. гл. 9), а также число центров связывания в каждой макромолекуле. Если экспериментальные данные не линеаризуются, то можно сделать вывод, что центры связывания либо неэквивалентны, либо взаимозависимы.

Вопросы для обсуждения

1. *Равновесие Доннана* определяет распределение ионов между двумя растворами, разделенными полупроницаемой мембраной, если один из растворов содержит полиэлектролит (молекулу, имеющую много заряженных групп, например ДНК). Рассмотрим диализ раствора полиэлектролита Na_nP , если мембрана непроницаема для больших анионов $P^{\nu-}$. Обычно при проведении эксперимента к обоим растворам, внешнему и внутреннему, добавляют концентрированный раствор соли, например $NaCl$, так что количество ионов $P^{\nu-}$

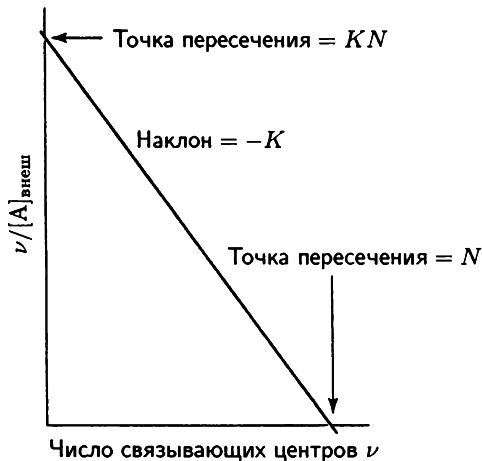


Рис. Д7.1. График Скэтчарда — зависимость $\nu/[A]_{\text{внеш}}$ от ν . Наклон равен $-K$, ордината точки пересечения графика с осью ординат при $\nu = 0$ равна KN .

оказывается пренебрежимо малым по сравнению с количеством ионов фонового электролита. Покажите, что при равновесии

$$[Na^+]_{\text{внут}} - [Na^+]_{\text{внеш}} = \frac{\nu[P^{\nu-}][Na^+]_{\text{внут}}}{2[Cl^-] + \nu[P^{\nu-}]},$$

$$[Cl^-]_{\text{внут}} - [Cl^-]_{\text{внеш}} = \frac{\nu[P^{\nu-}][Cl^-]_{\text{внут}}}{2[Cl^-]},$$

где $[Cl^-] = \frac{1}{2} ([Cl^-]_{\text{внут}} + [Cl^-]_{\text{внеш}})$. Обратите внимание, что ионы Na^+ концентрируются внутри сосуда, содержащего $P^{\nu-}$, и по результатам измерения концентрации ионов можно определить общий заряд аниона. *Подсказка.* С обеих сторон мембраны должно выполняться условие электронейтральности, так что $[Na^+]_{\text{внут}} = [Cl^-]_{\text{внут}} + \nu[P^{\nu-}]$ и $[Na^+]_{\text{внеш}} = [Cl^-]_{\text{внеш}}$.

2. Покажите, что если условия эксперимента идентичны приведенным в предыдущем вопросе, осмотическое давление раствора описывается выражением

$$\Pi = RT[P^{\nu-}] \left(1 + B[P^{\nu-}] \right), \quad B = \frac{\nu^2[Cl^-]_{\text{внеш}}}{4[Cl^-] + 2\nu[Cl^-]_{\text{внут}}[P^{\nu-}]}.$$

Покажите, что если концентрации $[Cl^-]_{\text{внут}}$ и $[Cl^-]_{\text{внеш}}$ много больше $[P^{\nu-}]$, то $\Pi = RT[P^{\nu-}]$. Обратите внимание, что осмотическое давление не зависит от величины ν .

Дополнительная литература

- K. E. van Holde, W. C. Johnson, and P. S. Ho. *Principles of physical biochemistry*. Prentice Hall, NJ (1998).
- C. R. Cantor and P. R. Schimmel. *Biophysical chemistry, part III: The behavior of biological macromolecules*. W. H. Freeman, San Francisco (1980).

Так как осмотическое давление весьма значительно и легко измеримо, одно из наиболее распространенных приложений осмометрии — измерение молярных масс макромолекулярных соединений (белков и синтетических полимеров). Так как эти гигантские молекулы образуют растворы, отличающиеся от идеальных, считают, что уравнение Вант-Гоффа является частным случаем вириального разложения по степеням концентрации, ограниченного первым слагаемым:

$$\Pi = [B]RT\{1 + B[B] + \dots\}. \quad (7.41)$$

Дополнительные слагаемые учитывают отклонения от идеальности; эмпирическая константа B называется **осмотическим вириальным коэффициентом**.

Пример 7.5. Использование осмометрии для определения молярной массы макромолекулярных соединений.

Молярную массу поливинилхлорида (ПВХ) определяли, растворяя его в циклогексаноне и измеряя высоту столбика раствора (плотность раствора $\rho = 0.980 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$). Полученные данные приведены в таблице. Рассчитайте молярную массу полимера.

$c/(\text{г} \cdot \text{л}^{-1})$	1.00	2.00	4.00	7.00	9.00
$h/\text{см}$	0.28	0.71	2.01	5.10	8.00

Методика решения. Воспользуемся уравнением (7.41), заменив $[B] = c/M$ где c — молярность раствора полимера, M — его молярная масса. Осмотическое и гидростатическое давления связаны соотношением $\Pi = \rho gh$ (см. пример 1.2), где $g = 9.81 \text{ м} \cdot \text{с}^{-2}$. С учетом этих соотношений уравнение (7.41) принимает вид

$$\frac{h}{c} = \frac{RT}{\rho g M} \left(1 + \frac{Bc}{M} + \dots \right) = \frac{RT}{\rho g M} + \left(\frac{RTB}{\rho g M^2} \right) c + \dots$$

Итак, чтобы найти M , надо построить график зависимости h/c от c . Экстраполируем экспериментальные данные к нулевой концентрации ($c = 0$); отрезок, отсекаемый прямой линией на оси ординат, составит $\frac{RT}{\rho g M}$.

Ответ. Пересчитываем первичные экспериментальные данные для построения графика:

$c/(\text{г} \cdot \text{л}^{-1})$	1.00	2.00	4.00	7.00	9.00
$(h/c)/(\text{см} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{л})$	0.28	0.36	0.503	0.729	0.889

Наносим эти точки на график (рис. 7.28). Ордината точки пересечения с осью ординат равна 0.21. Следовательно,

$$\begin{aligned} M &= \frac{RT}{\rho g} \times \frac{1}{0.21 \text{ см} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{л}} \\ &= \frac{(8.3145 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}) \times (298 \text{ К})}{(980 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}) \times (9.81 \text{ м} \cdot \text{с}^{-2})} \times \frac{1}{2.1 \times 10^{-3} \text{ м}^4 \cdot \text{кг}^{-1}} \\ &= 1.2 \times 10^2 \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1} \end{aligned}$$

Здесь использовано соотношение $1 \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1} = 1 \text{ Дж}$.

Примечание. Молярную массу макромолекул часто приводят в дальтонах (Да), $1 \text{ Да} = 1 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$. Молярная масса макромолекулы, найденная в предыдущем

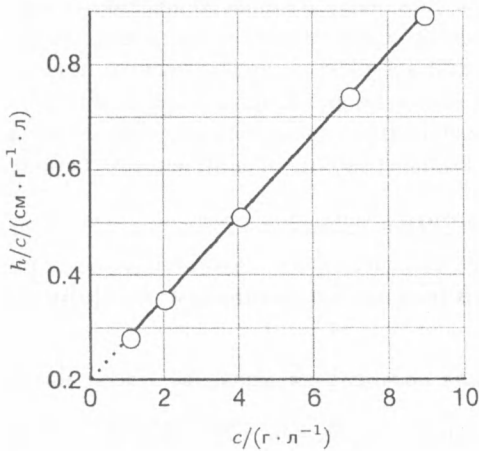


Рис. 7.28. Графический метод определения молярных масс с помощью осмометрии. Молярная масса рассчитывается по ординате прямой при $c = 0$. В гл. 22 будет показано, какую дополнительную информацию можно извлечь из этого графика.

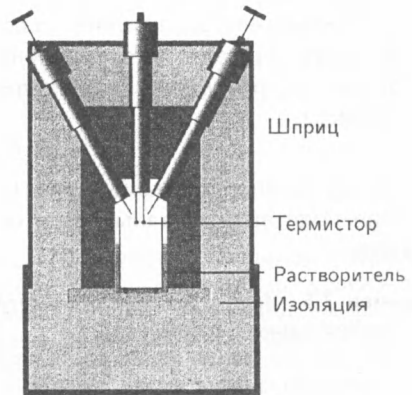


Рис. 7.29. Газофазный осмометр. Шприцами вводятся капли растворителя и раствора, и с помощью термистора регистрируется разность температур (которая возникает вследствие различия скоростей испарения).

примере, равна приблизительно 120 кДа. У современных осмометров шкала градуирована в паскалях, благодаря чему отпадает необходимость в некоторых пересчетах, и можно сразу же использовать уравнение (7.41).

Упражнение 7.6. Оцените понижение температуры замерзания самого концентрированного из указанных выше растворов, считая K_f равной $10 \text{ K}/(\text{моль} \cdot \text{кг}^{-1})$.
 $[0.8 \cdot 10^{-3} \text{ K}]$

е) Газофазная осмометрия

В методе **газофазной осмометрии** каплю раствора помещают на один термистор (полупроводниковый термометр), а каплю растворителя — на другой (рис. 7.29). Обе капли окружены парами растворителя. Так как давление пара растворителя над раствором ниже, чем над чистым растворителем, полная скорость конденсации для капли раствора выше, чем для капли растворителя. Следовательно, в капле раствора выделяется больше теплоты и больше подъем температуры. В ходе опытов измеряют разность температур при различных концентрациях раствора и экстраполируют полученные результаты к нулевой концентрации. Далее проводят калибровку по образцу с известной молярной массой и по разности показаний обоих термисторов рассчитывают молярную массу изучаемого вещества. Этот метод характеризуется невысокой чувствительностью, и его используют при исследовании образцов с невысокими молярными массами.

Активности

В этом разделе будет показано, как можно приспособить полученные ранее уравнения для учета отклонений от идеального поведения. В разд. 5.5б понятие летучести позволило учесть эффект неидеальности газа таким образом, чтобы как можно меньше изменить форму уравнений, выведенных для идеального газа. Аналогично, понятие активности дает возможность использовать выражения, характеризующие идеальные растворы, для описания свойств реальных смесей. При этом очень важно знать различные способы выбора стандартного состояния. Общая сводка их приведена в табл. 7.3. Эта информация понадобится нам в последующих главах, где будет показано, что эти выражения гораздо проще с точки зрения их использования, чем определения.

Таблица 7.3. Стандартные состояния

Компонент	Основа	Стандартное состояние	Химический потенциал	Пределы
Растворитель ^{а)}	Закон Рауля	Чистый растворитель	$\mu = \mu^* + RT \ln a$ $a = p/p^*$ и $a = \gamma x$	$\gamma \rightarrow 1$ при $x \rightarrow 1$ (чистый растворитель)
Растворенное вещество	Закон Генри	(1) Гипотетическое состояние чистого растворенного вещества	$\mu = \mu^\ominus + RT \ln a$ $a = p/K$ и $a = \gamma x$	$\gamma \rightarrow 1$ при $x \rightarrow 0$
		(2) Гипотетическое состояние растворенного вещества с молярностью b^\ominus	$\mu = \mu^\ominus + RT \ln a$ $a = \gamma b/b^\ominus$	$\gamma \rightarrow 1$ при $b \rightarrow 0$

^{а)} Предполагается, что активность чистого твердого или жидкого вещества равна 1. Давление в каждом случае составляет 1 бар.

7.6. Активность растворителя

Химический потенциал растворителя в реальном или идеальном растворе в общем виде можно написать аналогично уравнению (7.23):

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \frac{p_A}{p_A^*}, \quad (7.42)^\circ$$

где p_A^* — давление пара чистого вещества А, p_A — давление пара А над раствором заданного состава. В случае идеального раствора растворитель подчиняется закону Рауля во всей области составов; поэтому

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A. \quad (7.43)^\circ$$

За стандартное состояние растворителя принимают чистую жидкость при давлении 1 бар; в этом случае $x_A = 1$. Если раствор не подчиняется закону Рауля, форму последнего уравнения все равно можно сохранить, написав его в виде

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln a_A. \quad [7.44]$$

Величина a_A называется **активностью** компонента А; это некоторая «эффективная» мольная доля, подобно тому как летучесть является эффективным давлением.

Поскольку уравнение (7.42) справедливо как для реальных, так и для идеальных растворов (единственное приближение — использование давлений вместо летучестей), сравнивая его с уравнением (7.44), получаем равенство

$$a_A = \frac{p_A}{p_A^*}. \quad (7.45)$$

Таким образом, в понятии активности растворителя нет ничего мистического: эта величина может быть рассчитана по результатам измерений давления пара с использованием уравнения (7.45).

Пояснение 7.2.

Давление пара над 0.500 М раствором KNO_3 (водн.) при 100°C равно 749.7 мм рт. ст.; поэтому активность воды в этом растворе равна

$$a_A = \frac{749.7 \text{ мм рт. ст.}}{760.0 \text{ мм рт. ст.}} = 0.9864.$$

Поскольку все растворители подчиняются закону Рауля ($p_A/p_A^* = x_A$) при концентрациях растворенного вещества, близких к нулю, активность растворителя стремится к его мольной доле при $x_A \rightarrow 1$:

$$a_A \rightarrow x_A \quad \text{при} \quad x_A \rightarrow 1. \quad (7.46)$$

Как и в случае реальных газов, для выражения такой тенденции целесообразно использовать понятие **коэффициента активности** γ , определяя его так:

$$a_A = \gamma_A x_A, \quad \gamma_A \rightarrow 1 \quad \text{при} \quad x_A \rightarrow 1 \quad [7.47]$$

при любых температурах и давлениях. Тогда выражение для химического потенциала растворителя можно написать в виде суммы

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A + RT \ln \gamma_A. \quad (7.48)$$

Стандартное состояние растворителя — чистая жидкость при давлении 1 бар — достигается, когда $x_A = 1$.

7.7. Активность растворенного вещества

Проблема, с которой сталкиваются при определении коэффициентов активности и стандартных состояний растворенного вещества, состоит в том, что поведение растворенного вещества приближается к идеальному (т. е. может

быть описано с помощью закона Генри для предельно разбавленных растворов) при $x_B \rightarrow 0$, а не при $x_B \rightarrow 1$ (как в случае растворителя). Далее будет показано, как выбирается стандартное состояние для раствора, точно подчиняющегося закону Генри, и как учитываются отклонения от него.

а) Предельно разбавленные растворы

Давление пара растворенного вещества В, подчиняющегося закону Генри, равно $p_B = K_B x_B$, где K_B — эмпирическая константа. В этом случае химический потенциал вещества В равен

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln \frac{p_B}{p_B^*} = \mu_B^* + RT \ln \frac{K_B}{p_B^*} + RT \ln x_B.$$

Так как K_B и p_B^* являются характеристиками растворенного вещества, первые два слагаемых в этой формуле можно объединить, отнеся их к новому стандартному состоянию и обозначить химический потенциал в этом состоянии как μ_B^\ominus :

$$\mu_B^\ominus = \mu_B^* + RT \ln \frac{K_B}{p_B^*}. \quad [7.49]$$

Тогда выражение для химического потенциала принимает вид

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln x_B. \quad (7.50)^\circ$$

б) Реальные растворы

Рассмотрим теперь растворы, которые отличаются от предельно разбавленных, подчиняющихся закону Генри. Если вместо концентрации растворенного вещества x_B ввести активность a_B , то уравнение (7.50) примет вид

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln a_B. \quad [7.51]$$

На этом этапе преобразований стандартное состояние не изменяется, все отклонения от идеальности учитывает активность a_B . Ее значения при любых концентрациях могут быть получены тем же способом, что и для растворителя, но вместо уравнения (7.45) используется соотношение

$$a_B = \frac{p_B}{K_B}. \quad (7.52)$$

Как и для растворителя, вводится понятие коэффициента активности:

$$a_B = \gamma_B x_B. \quad [7.53]$$

Теперь все отклонения от идеальности учитываются коэффициентом активности γ_B . Так как растворенное вещество подчиняется закону Генри при концентрациях, близких к нулю, имеем

$$a_B \rightarrow x_B \text{ и } \gamma_B \rightarrow 1 \text{ при } x_B \rightarrow 0 \quad (7.54)$$

при всех температурах и давлениях. Отклонения от идеальности исчезают по мере приближения к нулевой концентрации.

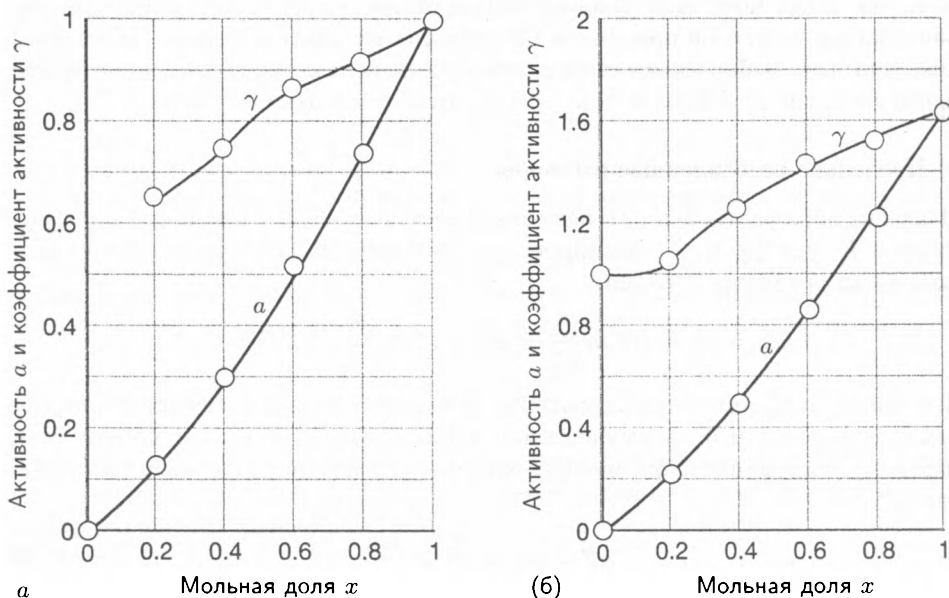


Рис. 7.30. Концентрационные зависимости активности и коэффициента активности хлороформа в ацетоне, рассчитанные по закону Рауля (а) и по закону Генри (б).

Пример 7.6. Измерения активности.

Используя данные примера 7.3, рассчитайте активность и коэффициент активности хлороформа в ацетоне при 25°C , рассматривая его сначала как растворитель, а затем как растворенное вещество.

Методика решения. Если рассматривать хлороформ как растворитель, то он должен подчиняться закону Рауля, и, следовательно, $a = p/p^*$ и $\gamma = a/x$. Если же он является растворенным веществом, то, используя закон Генри, получаем $a = p/K$ и $\gamma = a/x$.

Ответ. Так как $p^* = 273$ мм рт. ст. и $K = 165$ мм рт. ст., можно построить следующую таблицу (x — мольная доля хлороформа):

x	0	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
-----	---	------	------	------	------	------

Из закона Рауля (хлороформ—растворитель):

a	0	0.13	0.30	0.52	0.73	1.00
γ		0.65	0.75	0.87	0.91	1.00

Из закона Генри (хлороформ—растворенное вещество):

a	0	0.21	0.50	0.86	1.21	1.65
γ	1	1.05	1.25	1.43	1.51	1.65

Эти величины нанесены на графики, приведенные на рис. 7.30.

Примечание. Обратите внимание, что $\gamma \rightarrow 1$ при $x \rightarrow 1$ в случае закона Рауля, но $\gamma \rightarrow 1$ при $x \rightarrow 0$ в случае закона Генри.

Упражнение 7.7. Рассчитайте активности и коэффициенты активности ацетона, выбирая его сначала в качестве растворителя, а затем растворенного вещества.

[Например, при $x_A = 0.60$: $a_P = 0.50$, $\gamma_P = 0.83$; $a_\Gamma = 1.00$, $\gamma_\Gamma = 1.67$]

в) Активность, выраженная через моляльность

Выбор стандартного состояния совершенно произволен, поэтому можно принять такое стандартное состояние, которое удовлетворяет нашим задачам и соответствует выбранной концентрационной шкале раствора. В химии состав раствора часто выражают не через мольные доли, а через моляльности b . В этом случае удобно написать химический потенциал в виде

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln b_B, \quad [7.55]$$

где μ^\ominus отличается от стандартного химического потенциала, введенного ранее. В соответствии с этим определением, химический потенциал растворенного вещества принимает стандартное значение μ^\ominus при моляльности вещества B , равной b^\ominus (т. е. при 1 моль \cdot кг⁻¹). Отметим, что при $b_B \rightarrow 0$, $\mu_B \rightarrow -\infty$; т. е. при разбавлении раствора растворенное в нем вещество стабилизируется. Поэтому на практике из раствора бывает очень трудно удалить последние следы растворенного вещества.

Теперь поступим так, как раньше: для учета отклонений от идеальности введем безразмерные величины — активность a_B и коэффициент активности γ_B :

$$a_B = \gamma_B \frac{b_B}{b^\ominus}, \quad \text{причем } \gamma_B \rightarrow 1 \text{ при } b_B \rightarrow 0 \quad [7.56]$$

для всех температур и давлений. Как и прежде, стандартное состояние остается неизменным; следовательно, все отклонения от идеального поведения отражаются коэффициентом активности γ_B . Теперь можно написать в компактной форме химический потенциал реального растворенного вещества при любой моляльности:

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln a. \quad (7.57)$$

г) Стандартные состояния, принятые в биологии

В качестве примера, иллюстрирующего возможность выбора различных стандартных состояний в зависимости от условий конкретной задачи, приведем биологическую систему стандартов. Привычное и удобное для химии стандартное состояние ионов водорода (единичная активность, соответствующая $pH = 0^{(1)}$), не подходит для нормальных условий в биологии и биохимии. Поэтому в биохимии обычно используют другую, **биологическую систему стандартов**, в которой $pH = 7$ (активность 10^{-7} , нейтральный раствор), на что указывает соответствующий значок у термодинамических функций G^\oplus , H^\oplus , μ^\oplus и S^\oplus (в некоторых книгах используют обозначение $X^{\oplus'}$).

Установим взаимосвязь между значениями химического потенциала ионов водорода, рассчитанными в разных системах стандартов:

$$\mu_{H^+} = \mu_{H^+}^\ominus + RT \ln a_{H^+} = \mu_{H^+}^\oplus - (RT \ln 10) \times pH.$$

¹⁾ $pH = -\lg a_{H_3O^+}$ (см. гл. 9).

Отсюда следует, что

$$\mu_{\text{H}^+}^{\oplus} = \mu_{\text{H}^+}^{\ominus} - 7RT \ln 10. \quad (7.58)$$

При 298.15 К $7RT \ln 10 = 39.96$ кДж · моль⁻¹, т. е. две стандартные величины различаются почти на 40 кДж · моль⁻¹.

7.8. Активности компонентов регулярных растворов

Описание регулярных растворов, данное в разд. 7.4, позволяет глубже понять причину отклонений от закона Рауля и их связь с коэффициентами активности. Отправной точкой при построении математической модели регулярных растворов является уравнение (7.31). В обосновании 7.4 показано, что зависимость такого вида получается, если коэффициенты активности выражаются через концентрации формулами

$$\ln \gamma_A = \beta x_B^2, \quad \ln \gamma_B = \beta x_A^2. \quad (7.59)$$

Эти соотношения называют **уравнениями Маргулеса**.

Обоснование 7.4.

Энергия Гиббса смешения при образовании неидеального раствора равна

$$\Delta_{\text{mix}}G = nRT(x_A \ln a_A + x_B \ln a_B).$$

Это выражение получается, если мольные доли в уравнении (7.27) заменить на активности. Представляя активность в виде произведения γx , приходим к следующему выражению для энергии Гиббса смешения:

$$\Delta_{\text{mix}}G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B).$$

Если подставить в эту формулу выражения (7.59) и учесть, что $x_A + x_B = 1$, то получим

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}}G &= nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \beta x_A x_B^2 + \beta x_B x_A^2) \\ &= nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \beta x_A x_B (x_A + x_B)) \\ &= nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \beta x_A x_B) \end{aligned}$$

в соответствии с уравнением (7.31). Отметим, что это уравнение правильно описывает предельное поведение термодинамической функции: $\gamma_A \rightarrow 1$ при $x_B \rightarrow 0$ и $\gamma_B \rightarrow 1$ при $x_A \rightarrow 0$.

Используя уравнения Маргулеса, можно получить выражение для активности вещества А:

$$a_A = \gamma_A x_A = x_A e^{\beta x_B^2} = x_A e^{\beta(1-x_A)^2} \quad (7.60)$$

и аналогичное выражение для a_B . Однако активность вещества А есть просто отношение давления пара А в растворе к давлению пара чистого А, и поэтому можно написать

$$p_A = \left(x_A e^{\beta(1-x_A)^2} \right) p_A^*. \quad (7.61)$$



Рис. 7.31. Давление пара над раствором, избыточная энтальпия которого пропорциональна $\beta x_A x_B$. Идеальному раствору отвечает $\beta = 0$ и в соответствии с законом Рауля прямая линия на графике. Положительные значения β описывают давления пара, превышающие соответствующие идеальные величины; отрицательные значения приводят к отрицательным отклонениям от закона Рауля.

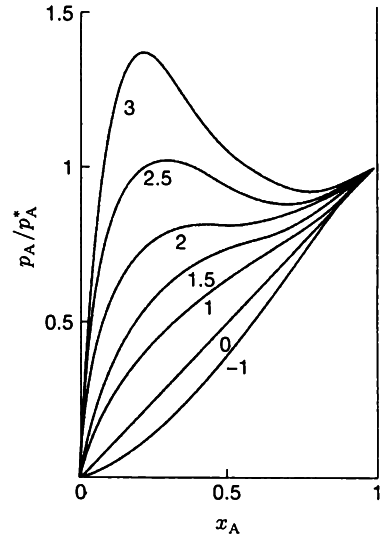


График этой функции изображен на рис. 7.31. Как видно из рисунка, при $\beta = 0$ (идеальный раствор) получается прямая линия в соответствии с законом Рауля. Действительно, если $\beta = 0$, то $p_A = x_A p_A^*$, а это и есть закон Рауля. Положительные значения β (эндотермическое смещение, преобладание однородных взаимодействий) приводят к положительным отклонениям от закона Рауля, т. е. давление пара становится выше, чем в случае идеального раствора. Отрицательные значения β (экзотермическое смещение, преобладание взаимного притяжения частиц растворителя и растворенного веществ) характерны для растворов с пониженным давлением пара. Все кривые имеют линейный участок, на котором их поведение согласуется с законом Рауля, при $x_A \rightarrow 1$, так как при этом показательная функция в уравнении (7.61) стремится к 1. При $x_A \ll 1$, уравнение (7.61) преобразуется к виду

$$p_A = x_A e^{\beta} p_A^*. \quad (7.62)$$

Это выражение по форме напоминает закон Генри, если отождествить K с произведением $e^{\beta} p_A^*$, которое различно для разных растворов. Таким образом, величину β можно определить из отношения K/p_A^* .

Перечень основных понятий

Термодинамическое описание смесей

7.1 Парциальные мольные величины

- парциальный мольный объем — изменение объема раствора при добавлении 1 моля вещества А к бесконечно большому объему раствора; $\bar{V}_J =$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_J} \right)_{p, T, n'}$$

- полный объем смеси $V = n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B$
- парциальная мольная энергия Гиббса и определение химического потенциала $\mu_J = \left(\frac{\partial G}{\partial n_J} \right)_{p,T,n'}$
- полная энергия Гиббса раствора $G = n_A \mu_A + n_B \mu_B$
- фундаментальное уравнение химической термодинамики: $dG = V dp - S dT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots$
- химический потенциал, выраженный через U : $\mu_J = \left(\frac{\partial U}{\partial n_J} \right)_{S,V,n'}$
- химический потенциал, выраженный через H : $\mu_J = \left(\frac{\partial H}{\partial n_J} \right)_{S,p,n'}$
- химический потенциал, выраженный через A : $\mu_J = \left(\frac{\partial A}{\partial n_J} \right)_{T,V,n'}$
- уравнение Гиббса—Дюгема: $\sum_J n_J d\mu_J = 0$

7.2 Термодинамика смешения

- стандартный химический потенциал идеального газа — химический потенциал чистого газа при 1 бар
- химический потенциал идеального газа $\mu = \mu^\ominus + RT \ln(p/p^\ominus)$
- энергия Гиббса смешения двух идеальных газов $\Delta_{\text{mix}}G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$
- энтропия смешения двух идеальных газов $\Delta_{\text{mix}}S = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$
- энтальпия смешения — изменение энтальпии при смешении; $\Delta_{\text{mix}}H = 0$ для идеальных газов

7.3 Химические потенциалы жидкостей

- закон Рауля: $p_A = x_A p_A^*$
- идеальный раствор — раствор, для каждого компонента которого во всей области составов выполняется закон Рауля
- химический потенциал компонента идеального раствора $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A$
- закон Генри: $p_B = x_B K_B^\ominus$
- предельно разбавленный раствор — это раствор, в котором растворенное вещество подчиняется закону Генри, а растворитель — закону Рауля

Свойства растворов

7.4 Жидкие растворы

- энергия Гиббса смешения двух жидкостей, образующих идеальный раствор, $\Delta_{\text{mix}}G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$
- энтропия смешения $\Delta_{\text{mix}}S = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$
- жидкости с ограниченной растворимостью — жидкости, неограниченно растворимые только в определенной области составов

- избыточная функция (X^E) — разность значений изучаемой термодинамической функции смешения для реального и соответствующего идеального растворов
- избыточная энтропия $S^E = \Delta_{\text{mix}}S - \Delta_{\text{mix}}S^{\text{ид}}$
- регулярный раствор — раствор, для которого $H^E \neq 0$, но $S^E = 0$

7.5 Коллигативные свойства растворов

- коллигативные свойства — свойства, которые зависят только от количества присутствующих в растворе частиц растворенного вещества, но не от их природы
- повышение температуры кипения $\Delta T = K_3 b$
- эбулиоскопическая постоянная — постоянная K_3 в уравнении $\Delta T = K_3 b$
- понижение температуры замерзания $\Delta T = K_к b$
- криоскопическая постоянная — постоянная $K_к$ в уравнении $\Delta T = K_к b$
- идеальная растворимость: $\ln x_B = \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{R} \left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T} \right)$
- осмос — самопроизвольный перенос чистого растворителя в раствор, отделенный полупроницаемой мембраной
- полупроницаемая мембрана — мембрана, проницаемая для молекул растворителя, но непроницаемая для молекул растворенного вещества
- осмотическое давление — давление, которое надо приложить к раствору, чтобы остановить поток растворителя через мембрану
- осмометрия — определение молярных масс по результатам измерения осмотического давления
- уравнение Вант-Гоффа для расчета осмотического давления: $\Pi = [B]RT$
- осмотический вириальный коэффициент — эмпирическая константа B в выражении $\Pi = [B]RT(1 + B[B] + \dots)$
- газофазная осмометрия — метод измерения осмотического давления

Активности

7.6 Активность растворителя

- активность $a_A = \frac{p_A}{p_A^*}$
- активность растворителя и химический потенциал: $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln a_A$
- расчет активности и коэффициента активности $\gamma = \frac{a}{x}$ на основании закона Рауля (симметричная система сравнения)

7.7 Активность растворенного вещества

- химический потенциал растворенного вещества в предельно разбавленном растворе $\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln a_B$
- активность растворенного вещества и расчет коэффициента активности $\gamma = \frac{a}{x}$ на основании закона Генри (асимметричная система сравнения)

- химический потенциал растворенного вещества, выраженный через моляльность: $\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln b_B$
- стандартное состояние, принятое в биологии: $\mu_{H^+}^\oplus = \mu_{H^+}^\ominus - 7RT \ln 10$

7.8 Активности компонентов регулярных растворов

- уравнение Маргулеса: $\ln \gamma_j = \beta x_j^2$
- активность компонента регулярного раствора $a_A = x_A e^{\beta(1-x_A)^2}$

Дополнительная литература

Статьи общего характера

- S. F. Ackley, Sea ice. In *Encyclopedia of applied physics* (ed. G. L. Trigg), **17**, 81. VCH, New York (1996).
- M. E. Cardinali and C. Giomini. Boiling temperature vs. composition: An almost-exact explicit equation for a binary mixture following Raoult's law. *J. Chem. Educ.* **66**, 549 (1989).
- J. J. Carroll, Henry's law: A historical view. *J. Chem. Educ.* **70**, 91 (1993).
- M. J. Clugston. A mathematical verification of the second law of thermodynamics from the entropy of mixing. *J. Chem. Educ.* **67**, 203 (1990).
- H. F. Franzen, The freezing point depression law in physical chemistry. *J. Chem. Educ.* **65**, 1077 (1988).
- B. Freeman, Osmosis. In *Encyclopedia of applied physics* (ed. G. L. Trigg), **13**, 59. VCH, New York (1995).
- E. F. Meyer, Thermodynamics of 'mixing' of ideal gases: a persistent pitfall. *J. Chem. Educ.* **64**, 676 (1987).
- S. Sattar, Thermodynamics of mixing of real gases. *J. Chem. Educ.* **77** 1361 (2000)
- R. L. Scott, Models for phase equilibria in fluid mixtures. *Acc. Chem. Res.* **20**, 97(1987).
- A. Vincent, Osmotic pressure and the effect of gravity on solutions. *J. Chem. Educ.* **73**, 998, (1996).

Учебники и справочные издания

- C. E. Carraher, Jr., *Seymour/Carraher's polymer chemistry*. Marcel Dekker, New York (2000).
- M. R. J. Dack, Solutions and solubilities. In *Techniques of chemistry* (A. Weissberger and B. W. Rossiter, ed.) **8**. Wiley, New York (1975).
- I. M. Klotz and R. M. Rosenberg. *Chemical thermodynamics: basic theory and methods*. Wiley-Interscience, New York (2000).
- W. J. Mader and L. T. Brady, Determination of solubility. In *Techniques of chemistry* (A. Weissberger and B. W. Rossiter, ed.) **5**, 257. Wiley, New York (1971).
- J. N. Murrell and A. D. Jenkins, *Properties of liquids and solutions*. Wiley-Interscience, New York (1994).
- J. R. Overton, Determination of osmotic pressure. In *Techniques of chemistry* (A. Weissberger and B. W. Rossiter, ed.) **5**, 309. Wiley, New York (1971).
- J. S. Rowlinson and F. L. Swinton, *Liquids and liquid mixtures*. Butterworths, London (1982).
- S. I. Sandler, *Chemical and engineering thermodynamics*. Wiley, New York (1998).

Упражнения

Вопросы

- 7.1а Сформулируйте и обоснуйте термодинамический критерий равновесия раствор-пар.
- 7.1б Как следует модифицировать закон Рауля, чтобы использовать его для описания реальных растворов?
- 7.2а Объясните, что означает термин «регулярный раствор».
- 7.2б Объясните причину проявления растворами коллигативных свойств.
- 7.3а Объясните, как можно использовать коллигативные свойства для определения молярных масс.
- 7.3б Что подразумевается под активностью растворенного вещества?

Задачи

- 7.4а Парциальные молярные объемы ацетона (пропанона) и хлороформа (трихлорметана) в растворе с мольной долей CHCl_3 , равной 0.4693, составляют 74.166 и $80.235 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно. Какой объем будет занимать раствор массой 1.000 кг?
- 7.4б Парциальные молярные объемы двух жидкостей А и В в растворе с мольной долей А, равной 0.3713, составляют $188.2 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ и $176.14 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно. Молярные массы компонентов А и В равны 241.1 и $198.2 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$. Чему равен объем раствора массой 1.000 кг?
- 7.5а При 25°C плотность 50%-ного (по массе) раствора этанола в воде равна $0.914 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Рассчитайте парциальный молярный объем этанола в растворе, если парциальный молярный объем воды при этом равен $17.4 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$.
- 7.5б При 20°C плотность 50%-ного (по массе) раствора этанола в воде равна $968.7 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$. Рассчитайте парциальный молярный объем воды в растворе, если парциальный молярный объем этанола при этом равен $52.2 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$.
- 7.6а В эксперименте получены следующие значения парциального давления HCl (т. е. парциального давления пара HCl) над его раствором в жидком GeCl_4 при 300 К:

x_{HCl}	0.005	0.012	0.019
$p_{\text{HCl}}/\text{кПа}$	32.0	76.9	121.8

Покажите, что раствор подчиняется закону Генри в указанном интервале составов и рассчитайте значение константы Генри при 300 К.

- 7.6б При 310 К получены следующие значения парциального давления пара вещества В, растворенного в жидком А:

x_{B}	0.010	0.015	0.020
$p_{\text{B}}/\text{кПа}$	82.0	122.0	166.1

Покажите, что раствор подчиняется закону Генри в указанном интервале составов и рассчитайте значение константы Генри при 310 К.

- 7.7а Оцените величину парциального давления пара HCl над его раствором в жидком тетрахлориде германия, если моляльность раствора равна $0.10 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$. Недостающие данные возьмите из упражнения 7.6а.
- 7.7б Оцените величину парциального давления пара компонента В над его раствором в А (см. упражнение 7.6б), если моляльность В равна $0.25 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$. Молярную массу А примите равной $74.1 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$.

- 7.8a** Рассчитайте криоскопическую и эбулиоскопическую постоянные для тетра-хлорметана.
- 7.8б** Рассчитайте криоскопическую и эбулиоскопическую постоянные для нафта-лина.
- 7.9a** Давление пара чистого бензола равно 400 мм рт. ст. при 60.6 °С. При раство-рении 19.0 г нелетучего органического соединения в 500 г бензола давление его пара падает до 386 мм рт. ст. Рассчитайте молярную массу растворенного соединения.
- 7.9б** Давление пара 2-пропанола равно 50.0 кПа при 338.8 °С. При растворении 8.69 г нелетучего органического соединения в 250 г 2-пропанола давление его пара падает до 49.62 кПа. Рассчитайте молярную массу растворенного соединения.
- 7.10a** Добавление 100 г соединения к 750 г CCl_4 понижает температуру замерзания растворителя на 10.5 К. Рассчитайте молярную массу растворенного вещества.
- 7.10б** Добавление 5.00 г соединения к 250 г нафталина понижает температуру замер-зания растворителя на 0.780 К. Рассчитайте молярную массу этого соединения.
- 7.11a** Осмотическое давление водного раствора при 300 К равно 120 кПа. Рассчитайте температуру замерзания раствора.
- 7.11б** Осмотическое давление водного раствора некоторого соединения при 288 К равно 99.0 кПа. Рассчитайте температуру замерзания раствора.
- 7.12a** Сосуд объемом 5.0 л разделен перегородкой на две равные части. В левой части находится азот при давлении 1.0 атм и температуре 25 °С, в правой — водород при тех же условиях. Рассчитайте энтропию и энергию Гиббса смешения при удалении перегородки. Газы считать идеальными.
- 7.12б** Сосуд объемом 250 мл разделен перегородкой на две равные части. В левой части находится аргон при давлении 100 кПа и температуре 0 °С, в правой — неон при тех же условиях. Рассчитайте энтропию и энергию Гиббса смешения при удалении перегородки. Газы считать идеальными.
- 7.13a** Воздух представляет собой смесь газов, состав которой приведен в упражне-нии 1.5. Рассчитайте энтропию смешения при образовании воздушной смеси из индивидуальных (и идеальных) газов.
- 7.13б** Рассчитайте энергию Гиббса, энтропию и энтальпию смешения 1.00 моля C_6H_{14} (гексана) с 1.00 молем C_7H_{16} (гептана) при 298 К, если эти компоненты обра-зуют идеальный раствор.
- 7.14a** В какой пропорции (а) по мольной доле, (б) по массе следует смешать гексан и гептан, чтобы достичь наибольшей энтропии смешения?
- 7.14б** В какой пропорции (а) по мольной доле, (б) по массе следует смешать бензол и этилбензол, чтобы достичь наибольшей энтропии смешения?
- 7.15a** Используя закон Генри и данные табл. 7.1, рассчитайте молярную раствори-мость CO_2 в воде при 25 °С, если его парциальное давление равно (а) 0.10 атм, (б) 1.00 атм.
- 7.15б** Мольные доли N_2 и O_2 в воздухе на уровне моря составляют приблизительно-но 0.78 и 0.21. Каковы будут их молярные концентрации в растворе, если оставить воду в открытом сосуде при 25 °С?
- 7.16a** Для газирования воды в домашних условиях используют сифон, в котором со-здаётся давление диоксида углерода 5.0 атм. Оцените молярную концентрацию получаемой содовой воды.
- 7.16б** После нескольких недель использования сифона, упомянутого в предыдущем упражнении, давление в нем упало до 2.0 атм. Оцените молярную концентра-цию содовой воды, получаемой в этих условиях.

- 7.17a** Рассчитайте температуру, при которой замерзнет вода в стакане объемом 250 см^3 , если в ней растворить 7.5 г сахарозы.
- 7.17б** Рассчитайте температуру, при которой замерзнет вода в стакане объемом 200 см^3 , если в ней растворить 10.0 г глюкозы.
- 7.18a** Энтальпия плавления антрацена $28.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а температура плавления 217°C . Рассчитайте идеальную растворимость антрацена в бензоле при 25°C .
- 7.18б** Оцените идеальную растворимость свинца в висмуте при 280°C , если известно, что температура плавления свинца равна 327°C , а его энтальпия плавления составляет $5.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

- 7.19a** Для определения молярной массы полимера измеряли осмотическое давление раствора полистирола в толуоле при 25°C . Величины давления выражали через высоту подъема растворителя, плотность которого равна $1.004 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$:

$c/(\text{г} \cdot \text{л}^{-1})$	2.042	6.613	9.521	12.602
$h/\text{см}$	0.592	1.910	2.750	3.600

Рассчитайте молярную массу полимера.

- 7.19б** Для определения молярной массы фермента образец растворяли в воде, измеряли осмотическое давление при 20°C и экстраполировали его к нулевой концентрации. В результате получены следующие данные:

$c/(\text{мг} \cdot \text{см}^{-3})$	3.221	4.618	5.112	6.722
$h/\text{см}$	5.746	8.238	9.119	11.990

Рассчитайте молярную массу фермента.

- 7.20a** Вещества А и В являются летучими жидкостями, давления паров которых равны $p_A^* = 300 \text{ мм рт. ст.}$, $p_B^* = 250 \text{ мм рт. ст.}$, а $K_B = 9.00 \text{ мм рт. ст.}$ (концентрации выражаются в мольных долях). При $x_A = 0.9$, $b_B = 2.22 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$, $p_A = 250 \text{ мм рт. ст.}$ и $p_B = 25 \text{ мм рт. ст.}$ Рассчитайте активности и коэффициенты активности А и В в асимметричной системе сравнения: на основании закона Рауля для А и на основании закона Генри для В (и для мольной доли, и для молярности).
- 7.20б** Рассчитайте активность и коэффициент активности воды в растворе, образующемся при растворении 0.122 кг нелетучего вещества ($M = 241 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$) в 0.920 кг воды при 293 К , если известно, что давление пара чистой воды равно $p^*(\text{H}_2\text{O}) = 0.02308 \text{ атм}$, а над раствором $p(\text{H}_2\text{O}) = 0.02239 \text{ атм}$.
- 7.21a** Разбавленный раствор брома в тетрахлориде углерода можно считать идеальным. Давление пара чистого CCl_4 составляет 33.85 мм рт. ст. при 298 К . Если выразить концентрацию раствора в мольных долях Br_2 , то константа Генри оказывается равной $122.36 \text{ мм рт. ст.}$ Рассчитайте давления пара каждого компонента, полное давление и состав пара при условии, что мольная доля Br_2 равна 0.050 и при данной концентрации раствор является предельно разбавленным.
- 7.21б** Бензол и толуол образуют практически идеальный раствор. Температура кипения чистого бензола равна 80.1°C . Рассчитайте разность химических потенциалов бензола в растворе и в чистом виде при температуре кипения и $x = 0.30$. Каким было бы давление пара, если бы в действительности коэффициент активности бензола в этом растворе был бы равен 0.93 , а не 1.00 ?
- 7.22a** В исследованиях равновесия между жидкостью и паром в растворах ацетон (А)–метанол (М) при 57.2°C и 1.00 атм было обнаружено, что $x_A = 0.400$ при $y_A = 0.516$. Рассчитайте активности и коэффициенты активности обоих компонентов этого раствора на основе закона Рауля (в симметричной системе

сравнения). Давления паров чистых веществ при этой температуре равны $p_A^* = 786$ мм рт. ст. и $p_M^* = 551$ мм рт. ст. (x_A — мольная доля А в жидкости, y_A — в паре).

- 7.226** В исследованиях равновесия между жидкой и паровой фазами раствора при 30.0°C и 1.00 атм было обнаружено, что $x_A = 0.220$ при $y_A = 0.314$. Рассчитайте активности и коэффициенты активности обоих компонентов этого раствора на основе закона Рауля (в симметричной системе сравнения). Давления паров чистых веществ при этой температуре равны $p_A^* = 73.0$ кПа и $p_B^* = 92.1$ кПа. (x_A — мольная доля А в жидкости, y_A — в паре).

Задания¹⁾

Расчетные задачи

- 7.1** В приведенной ниже таблице перечислены равновесные составы (мольные доли) метилбензола (А) в жидком и газообразном растворах метилбензол-бутанон при 303.15 К и полном давлении p . Рассчитайте парциальные давления обоих компонентов, считая пар идеальным газом. Изобразите на графике зависимости парциальных давлений от состава жидкости и рассчитайте константы Генри для обоих компонентов.

x_A	0	0.0898	0.2476	0.3577	0.5194	0.6036
y_A	0	0.0410	0.1154	0.1762	0.2772	0.3393
$p/\text{кПа}$	36.066	34.121	30.900	28.626	25.239	23.402
x_A	0.7188	0.8019	0.9105	1		
y_A	0.4450	0.5435	0.7284	1		
$p/\text{кПа}$	20.6984	18.592	15.496	12.295		

- 7.2** Результаты нескольких серий измерений объема водного раствора NaCl при 25°C и различных моляльных концентрациях b можно аппроксимировать следующим выражением:

$$V/\text{см}^3 = 1003 + 16.62b + 1.77b^{3/2} + 0.12b^2,$$

где V — объем раствора, образующегося из 1.000 кг воды, а под b подразумевается b/b^\ominus . Рассчитайте парциальные мольные объемы компонентов в растворе, моляльность которого равна 0.100 моль \cdot кг⁻¹.

- 7.3** При 18°C полный объем раствора, образующегося при растворении MgSO_4 в 1.000 кг воды, описывается выражением

$$V/\text{см}^3 = 1001.21 + 34.69(b - 0.070)^2,$$

где под b подразумевается b/b^\ominus . Рассчитайте парциальные мольные объемы соли и растворителя в растворе, моляльность которого равна 0.050 моль \cdot кг⁻¹.

- 7.4** Ниже приведены плотности ряда водных растворов сульфата меди (II) при 20°C . Рассчитайте и изобразите на графике парциальные мольные объемы CuSO_4 в исследованном интервале концентраций.

$m(\text{CuSO}_4)$	5	10	15	20
$\rho/(\text{г} \cdot \text{см}^{-3})$	1.051	1.107	1.167	1.230

где $m(\text{CuSO}_4)$ — масса CuSO_4 , растворенного в 100 г раствора.

¹⁾ Задания, отмеченные символом †, представлены Ч. Трэппом, К. Гюнта и М. Кейди.

7.5 В какой пропорции следует смешать этанол и воду, чтобы получить 100 см³ раствора, содержащего 50 мас.% этанола? (Для решения воспользуйтесь данными рис. 7.1.)

7.6 Фторид калия хорошо растворим в ледяной уксусной кислоте, причем раствор обладает рядом необычных свойств. Чтобы понять причину их появления, измеряли понижение температуры замерзания серии растворов, приготовленных последовательным разбавлением раствора заданной моляльности (J. Emsley, *J. Chem. Soc. A*, 2702 (1971)). Получены следующие данные:

$b/(\text{моль} \cdot \text{кг}^{-1})$	0.015	0.037	0.077	0.295	0.602
$\Delta T/\text{K}$	0.115	0.295	0.470	1.381	2.67

Рассчитайте кажущуюся молярную массу растворенного вещества и предложите интерпретацию полученных результатов. Примите $\Delta_{\text{fus}}H = 11.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $T_{\text{пл}}^{\ominus} = 290 \text{ K}$.

7.7 В ходе изучения свойств водных растворов $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ (A. Apelblat, D. Azoulay, A. Sahar. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 1618 (1973)) было обнаружено, что температура замерзания водного раствора с моляльностью $9.6 \text{ ммоль} \cdot \text{кг}^{-1}$ понижается на 0.0703 K . Определите кажущуюся степень диссоциации вещества.

7.8 В приведенной ниже таблице перечислены давления пара компонентов раствора иодэтана (I) и этилацетата (A) при 50°C . Рассчитайте коэффициенты активности обоих компонентов на основе (а) закона Рауля, (б) закона Генри, считая I растворенным веществом.

x_I	0	0.0579	0.1095	0.1918	0.2353	0.3718
$p_I/\text{мм рт. ст.}$	0	20.0	52.7	87.7	105.4	155.4
$p_A/\text{мм рт. ст.}$	280.4	266.1	252.3	231.4	220.8	187.9
x_I	0.5478	0.6349	0.8253	0.9093	1.0000	
$p_I/\text{мм рт. ст.}$	213.3	239.1	296.9	322.5	353.4	
$p_A/\text{мм рт. ст.}$	144.2	122.9	66.6	38.2	0	

7.9 Используя приведенные ниже данные по давлению паров бензола (B) и уксусной кислоты (A), постройте графики зависимости давления пара от состава раствора при 50°C . Покажите, что для соответствующих областей выполняются законы Рауля и Генри. Рассчитайте активности и коэффициенты активности компонентов на основе закона Рауля (симметричная система сравнения). Считая B растворенным веществом, определите его активности и коэффициенты активности на основе закона Генри (асимметричная система сравнения). Оцените избыточную энергию Гиббса раствора для всех приведенных составов.

x_A	0.016	0.0439	0.0835	0.1138	0.1714	
$p_A/\text{мм рт. ст.}$	3.63	7.25	11.51	14.2	18.4	
$p_B/\text{мм рт. ст.}$	262.9	257.2	249.6	244.8	231.8	
x_A	0.2973	0.3696	0.5834	0.6604	0.8437	0.9931
$p_A/\text{мм рт. ст.}$	24.8	28.7	36.3	40.2	50.7	54.7
$p_B/\text{мм рт. ст.}$	211.2	195.6	153.2	135.1	75.3	3.5

7.10† Аминабхави и др. исследовали смеси циклогексана с различными длинноцепочечными алканами (T. M. Aminabhavi, V. B. Patil, M. I. Aralaguppi, J. D. Ortego, and K. S. Hansen, *J. Chem. Eng. Data* 41, 526 (1996)). В их работе приведены результаты измерений плотностей растворов циклогексана и пентадекана в зависимости от мольной доли циклогексана (x_c) при 298.15 K :

x_c	0.6965	0.7988	0.9004
$\rho/(\text{г} \cdot \text{см}^{-3})$	0.7661	0.7674	0.7697

Рассчитайте парциальный мольный объем каждого компонента смеси в растворе с мольной долей циклогексана 0.7988.

7.11‡ Комелли и Франческони исследовали растворы пропионовой кислоты с различными органическими жидкостями при 313.15 К (F. Comelli and R. Francesconi, *J. Chem. Eng. Data* 41, 101 (1996)). В их работе показано, что избыточный объем раствора пропионовой кислоты с оксаном (тетрагидропираном) характеризуется зависимостью $V^E = x_1 x_2 (a_0 + a_1 (x_1 - x_2))$, где x_1 — мольная доля пропионовой кислоты, x_2 — мольная доля оксана, $a_0 = -2.4697 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ и $a_1 = 0.0608 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$. Плотность пропионовой кислоты при этой температуре равна $0.97174 \text{ г} \cdot \text{см}^3$, оксана — $0.86398 \text{ г} \cdot \text{см}^3$. (а) Выведите выражения, описывающие парциальные мольные объемы каждого компонента при данной температуре. (б) Рассчитайте парциальный мольный объем каждого компонента в эквимольарной смеси.

7.12‡ Франческони и др. изучали равновесие жидкость–пар в системе трихлорметан–1,2-эпоксибутан при нескольких температурах (R. Francesconi, B. Lunelli, and F. Comelli, *J. Chem. Eng. Data* 41, 310 (1996)). В их работе приведены результаты измерений мольных долей трихлорметана в жидкой (x_T) и паровой (y_T) фазах при 298.15 К как функции давления.

$p/\text{кПа}$	23.40	21.75	20.25	18.75	18.15	20.25	22.50	26.30
x	0	0.129	0.228	0.353	0.511	0.700	0.810	1
y	0	0.065	0.145	0.285	0.535	0.805	0.915	1

Рассчитайте коэффициенты активности обоих компонентов на основе закона Рауля.

7.13‡ Чен и Ли изучали равновесие жидкость–пар в растворах некоторых газов в гексаноле при повышенных давлениях (J.-T. Chen and M.-J. Lee, *J. Chem. Eng. Data* 41, 339 (1996)). В их работе приводятся следующие результаты измерений мольной доли циклогексанола в газовой ($y_{\text{цик}}$) и жидкой ($x_{\text{цик}}$) фазе при 393.15 К в зависимости от давления:

$p/\text{бар}$	10.0	20.0	30.0	40.0	60.0	80.0
$x_{\text{цик}}$	0.0267	0.0149	0.0112	0.00947	0.00835	0.00921
$y_{\text{цик}}$	0.9741	0.9464	0.9204	0.892	0.836	0.773

Определите постоянную Генри для CO_2 в гексаноле, рассчитайте коэффициент активности CO_2 .

7.14‡ Уравнение (7.39) описывает растворимость как экспоненциальную функцию температуры. В приведенной ниже таблице дана растворимость (S) ацетата кальция в воде в зависимости от температуры:

$\theta/^\circ\text{C}$	0	20	40	60	80
$S/\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	36.4	34.9	33.7	32.7	31.7

Определите, описываются ли эти данные зависимостью вида $S = S_0 e^{\tau/T}$, и получите значения S_0 и τ . Выразите эти константы через свойства растворенного вещества.

7.15‡ Избыточную энтальпию смешения 1-пропанола и трипропиламина при 25°C можно описать зависимостью вида

$$H^E/(\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}) = x_1(1-x_1) \sum_{r=0}^3 A_r(1-x_1)^r,$$

где $A_r/(\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}) = -1131, 1355, -855, 1127$ для $r = 0, 1, 2, 3$. (а) Изобразите график зависимости H^E от x_1 и сравните форму полученной кривой

с графиком зависимости $H^E = \beta RTx_1x_2$. Что можно сказать по виду кривых об энергиях межмолекулярных взаимодействий? (6) При 25 °С и бесконечном разбавлении избыточная энтальпия смешения 1-пропанола в гептане равна $H^E = +25.3 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а для трипропиламина в гептане $H^E = 121 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Оцените прочность водородных связей между молекулами спирта и амина. Примите, что в результате межмолекулярной структурной перестройки в пределах цикла энтальпии компенсируют друг друга. *Подсказка:* используйте соответствующее программное обеспечение.

- 7.16** Избыточную энергию Гиббса раствора метилциклогексана (МЦГ) и тетрагидрофурана (ТГФ) при 303.15 К можно аппроксимировать выражением:

$$G^E = RTx(1-x)\{0.4857 - 0.1077(2x-1) + 0.0191(2x-1)^2\},$$

где x — мольная доля МЦГ. Рассчитайте энергию Гиббса смешения раствора, образующегося из 1.00 моля МЦГ и 3.00 молей ТГФ.

Теоретические задачи

- 7.17** Избыточная энергия Гиббса некоторой бинарной смеси описывается выражением $gRTx(1-x)$, где g — постоянная величина, x — мольная доля растворенного вещества А. Получите выражение для химического потенциала компонента А в растворе и изобразите его концентрационную зависимость.
- 7.18** Используя уравнение Гиббса—Дюгема, выведите уравнение Гиббса—Дюгема—Маргулеса

$$\left(\frac{\partial \ln f_A}{\partial \ln x_A} \right)_{p,T} = \left(\frac{\partial \ln f_B}{\partial \ln x_B} \right)_{p,T},$$

где f — летучесть. Заменяв летучесть на давление, покажите с помощью этого соотношения, что если закон Рауля выполняется для одного компонента смеси, то он должен выполняться и для другого.

- 7.19** Используя уравнение Гиббса—Дюгема, покажите, что парциальный мольный объем (как и любая парциальная величина) компонента В может быть рассчитан, если известен парциальный мольный объем (или другой параметр) А для всех составов вплоть до интересующего. Для этого выведите выражение

$$V_B = V_B^* - \int_{V_A^*}^{V_A} \frac{x_A}{1-x_A} dV_A.$$

Используя приведенные ниже данные (298 К), проведите графическое интегрирование и рассчитайте парциальный мольный объем ацетона при $x = 0.500$.

$x(\text{CHCl}_3)$	0	0.194	0.385	0.559	0.788	0.889	1.000
$V_m/(\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1})$	73.99	75.29	76.50	77.55	79.08	79.82	80.67

- 7.20** Используя уравнение Гиббса—Гельмгольца, выразите $d \ln x_A$ через dT . Проинтегрируйте левую часть ($d \ln x_A$) от $x_A = 0$ до интересующего значения, а правую — от температуры фазового перехода в чистом жидком А до текущего значения T в растворе. Покажите, что если энтальпия фазового перехода постоянна, то получаются уравнения (7.33) и (7.36).

- 7.21** «Осмотический коэффициент» ϕ определяется как $\phi = -\frac{x_A}{x_B} \ln a_A$. Обозначив $r = \frac{x_A}{x_B}$ и используя уравнение Гиббса—Дюгема, покажите, что с помощью

приведенной ниже формулы можно рассчитать активность В, если известна активность А во всем интервале составов:

$$\ln \frac{a_B}{r} = \phi - \phi(0) + \int_0^r \frac{\phi - 1}{r} dr.$$

7.22 Покажите, что осмотическое давление реального раствора описывается уравнением

$$PV = -RT \ln a_A.$$

Затем покажите, что если концентрация раствора невелика, это выражение можно преобразовать к виду

$$PV = \phi RT[B],$$

откуда следует, что осмотический коэффициент ϕ (введенный в предыдущей задаче) можно рассчитать по результатам осмометрических измерений.

Применение к биологии и химии полимеров

- 7.23** Два одинаковых объема 0.200 М NaCl(водн.) разделены мембраной. В левый отсек добавили натриевую соль белка Na_6P , так что концентрация раствора составила $50 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$. Анион белка не может проникать через мембрану. Рассчитайте молярную концентрацию ионов Na^+ и Cl^- по обе стороны от мембраны, если молярная масса аниона белка равна $55 \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}$.
- 7.24**† Специалисты в области химии полимеров часто приводят результаты своих измерений в нестандартной системе единиц. Например, при осмометрическом определении молярных масс полимеров, концентрации растворов даются в $\text{г} \cdot \text{см}^{-2}$. (а) Каким будет значение R в уравнении Вант-Гоффа в такой системе единиц? (б) В приведенной ниже таблице даны результаты измерений осмотического давления растворов полиизобутена в хлорбензоле при 25°C (J. Leonard, H. Daoust, *J. Polymer. Sci.* **57**, 53 (1962)). Построив зависимость Π/c от c , определите молярную массу полиизобутена. (в) В химии полимеров принята и особая классификация растворителей: тетра-растворитель—растворитель, для которого второй вириальный коэффициент равен нулю; для «плохих» растворителей зависимость Π/c от c линейна, для хороших — нелинейна. Исходя из построенного вами графика, скажите, к какой категории растворителей относится хлорбензол по отношению к полиизобутену? Объясните вид полученной зависимости с точки зрения молекулярной структуры полимера и растворителя. (г) Рассчитайте значения второго и третьего осмотических вириальных коэффициентов, аппроксимируя экспериментальные данные уравнением в вириальной форме. (д) Часто экспериментальные данные удается описать вириальным уравнением вида

$$\frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{M} (1 + B'c + gB'^2c^2 + \dots).$$

В «хороших» растворителях g часто оказывается равным 0.25. Пренебрегая слагаемыми выше второго порядка по c , получите выражение для $(\Pi/c)^{1/2}$ и постройте график зависимости $(\Pi/c)^{1/2}$ от c . Рассчитайте значения вириальных коэффициентов и сравните с величинами, полученными в (г). Подтверждают ли результаты ваших расчетов указанное выше значение g ?

$10^{-2}(\Pi/c)/(\text{г} \cdot \text{см}^{-2}/\text{г} \cdot \text{см}^{-3})$	2.6	2.9	3.6	4.3	6.0	12.0
$c/(\text{г} \cdot \text{см}^{-3})$	0.0050	0.010	0.020	0.033	0.057	0.10
$10^{-2}(\Pi/c)/(\text{г} \cdot \text{см}^{-2}/\text{г} \cdot \text{см}^{-3})$	19.0	31.0	38.0	52	63	
$c/(\text{г} \cdot \text{см}^{-3})$	0.145	0.195	0.245	0.27	0.29	

7.25‡ В работе Сато и др. (K. Sato, F. R. Eirich, J. E. Mark, *J. Polymer Sci., Polym. Phys.* 14, 619 (1976)) приведены данные по осмотическому давлению полихлоропрена ($\rho = 1.25 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) в толуоле ($\rho = 0.858 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) при 30°C . Используя данные таблицы, определите молярную массу полихлоропрена и значение второго вириального коэффициента.

$c/(\text{мг} \cdot \text{см}^{-3})$	1.33	2.10	4.52	7.18	9.87
$\Pi/(\text{Н} \cdot \text{м}^{-2})$	30	51	132	246	390

Фазовые диаграммы индивидуальных веществ были рассмотрены в гл. 6. Теперь подойдем к изучению этого вопроса более систематично и покажем, как с помощью диаграмм состояний можно обобщить эмпирическую информацию о свойствах разнообразных систем. На этом этапе вводится знаменитое правило фаз Гиббса, которое определяет, в какой степени можно изменять параметры системы без нарушения условия ее равновесности, и демонстрируется его использование при анализе конкретных фазовых диаграмм, приведенных в двух предыдущих главах. Системы будут усложняться по мере их изучения и по-прежнему будут отражать в обобщенном виде результаты экспериментальных исследований условий стабильности различных фаз.

В этой главе излагается методология изучения физических превращений, которые происходят в системах при нагревании (охлаждении) и изменении состава. В частности, будет показано, как с помощью фазовых диаграмм можно определить, будут ли два вещества взаимно растворимы, возможно ли установление равновесия при определенном наборе условий, следует ли изменять температуру, давление или состав системы для достижения состояния равновесия. Фазовые диаграммы чрезвычайно важны с точки зрения практики и использования их в промышленности; особенно это касается полупроводниковых и керамических систем, сталей и сплавов. Они являются основой для выбора оптимальных условий процессов разделения в нефтяной промышленности, выяснения совместимости компонентов пищевых добавок и ингредиентов косметических препаратов.

Фазы, компоненты и степени свободы

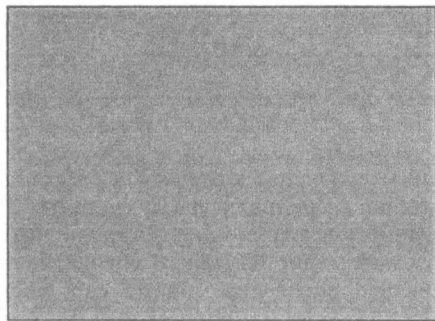
В основу анализа фазовых диаграмм положено соотношение, называемое правилом фаз, предложенное Дж. У. Гиббсом. Сначала мы выведем это правило, а затем покажем, как с его помощью можно изучать разнообразные системы. Чтобы использовать правило фаз, нужно владеть терминологией и правильно употреблять термины, поэтому мы начнем с определения ряда понятий.

8.1. Определения

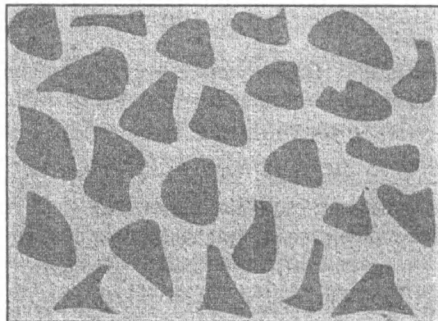
Понятие **фаза** было введено в начале гл. 6; это состояние материи, которая однородна и по химическому составу, и по физическому состоянию (определение Гиббса). Можно говорить о твердой, жидкой и газовой фазах или о различных кристаллических фазах (таких как черный и белый фосфор). Обозначим число фаз в системе как P . Одной фазой будет газ или смесь газов, кристалл, две взаимно растворимые жидкости. Лед — это одна фаза ($P = 1$), даже если его разбить на маленькие кусочки. Смесь воды и льда — двухфазная система ($P = 2$), даже если трудно провести границу между фазами. Система, состоящая из карбоната кальция, претерпевающего термический распад, содержит две твердые фазы (карбонат и оксид кальция) и газовую (диоксид углерода).

Сплав двух металлов является двухфазной системой ($P = 2$), если металлы не растворяются друг в друге, но однофазной ($P = 1$), если они образуют раствор. Этот пример показывает, что далеко не всегда легко определить, состоит система из одной или двух фаз. Раствор твердого вещества A в твердом B — гомогенная смесь двух веществ — образуется на молекулярном уровне. В растворе атомы A окружены атомами A и B , и любая часть образца, какой бы маленькой она ни была, отражает состав раствора в целом.

Мелкодисперсная смесь однородна на макроскопическом, но не микроскопическом уровне, так как состоит из зерен и капель одного вещества в матрице другого. Можно отделить небольшой кусок образца в виде мелкого зерна чистого A , состав которого не будет совпадать с составом образца (рис. 8.1). Подобная дисперсность имеет немаловажное значение; многие современные материалы, включая стали, специально подвергают циклам термообработки для выделения мелкодисперсных частиц одной фазы (например, карбидов) в матрице, образованной насыщенным твердым раствором. Возможность управления этим процессом, опирающаяся на знание фазовых равновесий, позволяет



(a)



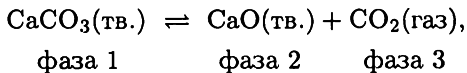
(б)

Рис. 8.1. Разница между (а) однофазным раствором, состав которого однороден на микроуровне, и (б) диспергированным веществом, в котором домены одного компонента включаются в матрицу второго компонента.

создавать материалы с заданными механическими свойствами для специальных областей техники.

Под **составляющим веществом** (кратко — составляющим) понимают химически различные частицы (ионы или молекулы), которые присутствуют в системе. Так, смесь воды и этанола включает два составляющих. В растворе хлорида натрия также выделяют два составляющих — хлорид натрия и воду, — несмотря на то, что реально в растворе существуют ионы Na^+ и Cl^- . Следует различать понятия составляющего и «компонента»; второе понятие имеет в большей степени чисто техническое значение. **Компоненты** — это химически независимые составляющие системы. Число компонентов C — это минимальное число независимых частиц, необходимых для определения состава *всех* фаз, присутствующих в системе.

Когда в системе не протекают химические реакции, число компонентов равно числу составляющих. Например, чистая вода представляет собой однокомпонентную систему ($C = 1$), так как нужна всего одна частица H_2O для задания ее состава. Аналогично, смесь этанола и воды является двухкомпонентной системой ($C = 2$): чтобы задать ее состав, необходимы две частицы — H_2O и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Если при заданных условиях в системе может протекать химическое превращение, необходимо выбрать минимальное число частиц, реакции между которыми приведут к образованию остальных составляющих, и этих частиц будет достаточно для характеристики состава всех фаз системы. Рассмотрим, например, равновесие



при котором сосуществуют три фазы. Чтобы характеризовать состав газовой фазы (фаза 3), нужна частица CO_2 , а для определения состава фазы 2 — CaO . Однако не имеет смысла вводить дополнительную частицу для задания состава фазы 1, так как количество карбоната кальция (CaCO_3) в системе можно выразить через количества двух других составляющих, используя стехиометрическое уравнение реакции. Таким образом, эта система содержит три составляющих, но только два компонента ($C = 2$).

Пример 8.1. Определение числа компонентов.

Сколько компонентов присутствует в системе при термическом разложении хлорида аммония?

Методика решения. Начнем с того, что напомним уравнение химической реакции и определим составляющие (все присутствующие вещества) и фазы системы. Затем выясним, какие составляющие при заданных условиях могут быть получены из других составляющих. Выделим эти составляющие из общего списка, получив набор независимых составляющих. Наконец, определим минимальное число независимых составляющих, необходимое для характеристики всех фаз системы.

Ответ. Химическая реакция описывается уравнением



Присутствуют три составляющих и две фазы (твердая и газовая). Однако NH_3 и HCl образуются в определенной стехиометрической пропорции в соответствии

с уравнением реакции. Следовательно, состав обеих фаз можно выразить через количество хлорида аммония NH_4Cl . Поэтому он и является единственным компонентом системы ($C = 1$).

Примечание. Если в систему добавить избыточное количество HCl (или NH_3), распад NH_4Cl тогда не будет правильно отражать состав газовой фазы, и HCl (или NH_3) придется рассматривать в качестве второго компонента. Система, состоящая из водорода, кислорода и воды при комнатной температуре имеет три компонента, несмотря на то, что возможно образование H_2O из H_2 и O_2 : в указанных условиях водород и кислород не реагируют с образованием воды, и их следует рассматривать как независимые составляющие.

Упражнение 8.1. Определите число компонентов в следующих системах: (а) диссоциирующая на ионы вода, (б) водный раствор уксусной кислоты, (в) карбонат магния в равновесии с продуктами его распада.

[(а) 1, (б) 2, (в) 2]

Вариантность F системы — число интенсивных переменных, которые можно изменять независимо, не нарушая числа фаз, находящихся в равновесии. В однокомпонентной однофазной системе ($C = 1, P = 1$) давление и температуру можно менять независимо, не изменяя числа фаз, поэтому $F = 2$. Говорят, что такая система **бивариантна**, или что она имеет две **степени свободы**. Однако, если в однокомпонентной системе две фазы находятся в равновесии (например, жидкость с насыщенным паром) ($C = 1, P = 2$), температуру (или давление) можно варьировать, но изменение температуры (давления) должно сопровождаться изменением давления (температуры), чтобы сохранилось число равновесных фаз. Таким образом, вариантность системы уменьшается до 1.

8.2. Правило фаз

В одной из наиболее изысканных теоретических работ по химической термодинамике Дж. У. Гиббс¹⁾ вывел **правило фаз**, которое представляет собой общее соотношение между вариантностью F , числом компонентов C и числом фаз P , находящихся в равновесии, для системы произвольного состава:

$$F = C - P + 2. \quad (8.1)$$

Обоснование 8.1. Начнем с рассмотрения однокомпонентной системы. В случае равновесия двух фаз можно написать $\mu_J(\alpha) = \mu_J(\beta)$. Так как химический потенциал является функцией температуры и давления, то

$$\mu_J(\alpha, p, T) = \mu_J(\beta, p, T).$$

¹⁾ Джозайя Уиллард Гиббс большую часть жизни работал в Йельском университете, и его по праву можно назвать основоположником химической термодинамики. Долгие годы размышлений предшествовали публикации его выводов в точно определенной форме в малоизвестном журнале (*The Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences*). Понадобилось время, чтобы результаты его работ были осознаны и нашли применение при разработке промышленных процессов. Многие считают Дж. У. Гиббса первым великим американским ученым-теоретиком.

Это уравнение можно решить относительно как p , так и T , поскольку независима только одна из этих переменных (например, из уравнения $x + y = 2$ можно выразить y как функцию x : $y = 2 - x$). Полученный результат согласуется с $F = 1$. Условие одновременного равновесия трех фаз записывается в виде

$$\mu_J(\alpha, p, T) = \mu_J(\beta, p, T) = \mu_J(\gamma, p, T).$$

Это соотношение эквивалентно двум уравнениям с двумя неизвестными ($\mu_J(\alpha, p, T) = \mu_J(\beta, p, T)$ и $\mu_J(\beta, p, T) = \mu_J(\gamma, p, T)$); следовательно, существует только одна пара значений p и T , удовлетворяющих этой системе уравнений (так, система уравнений $x + y = 2$ и $3x - y = 4$ имеет единственное решение $x = \frac{3}{2}$, $y = \frac{1}{2}$). Такой результат согласуется с $F = 0$. В однокомпонентной системе четыре фазы одновременно находиться в равновесии не могут, так как три условия равновесия

$$\mu_J(\alpha, p, T) = \mu_J(\beta, p, T), \quad \mu_J(\beta, p, T) = \mu_J(\gamma, p, T), \quad \mu_J(\gamma, p, T) = \mu_J(\delta, p, T)$$

эквивалентны трем уравнениям с двумя неизвестными (p и T) и в общем случае получается несовместная система уравнений (например, три уравнения $x + y = 2$, $3x - y = 4$ и $x + 4y = 6$ не имеют общего решения).

Теперь рассмотрим общий случай. Начнем с подсчета полного числа интенсивных переменных (параметров, не зависящих от размера системы). Давление p и температура T — это два интенсивных параметра. Чтобы определить состав фазы, надо задать мольные доли $C - 1$ компонентов. Достаточно $C - 1$, а не C мольных долей, так как $x_1 + x_2 + \dots + x_C = 1$, одна из мольных долей фиксируется автоматически, если заданы остальные. Так как имеется P фаз, полное число переменных, характеризующих состав системы, равно $P(C - 1)$. Таким образом, полное число интенсивных переменных $P(C - 1) + 2$.

При равновесии химический потенциал компонента J должен быть одним и тем же во всех сосуществующих фазах (разд. 6.4):

$$\mu_{J,\alpha} = \mu_{J,\beta} = \dots \quad \text{для } P \text{ фаз.}$$

Таким образом, можно написать $P - 1$ уравнений такого вида для каждого компонента J . Так как в системе всего C компонентов, то полное число уравнений равно $C(P - 1)$. Каждое такое уравнение лишает нас возможности изменить одну из $P(C - 1) + 2$ интенсивных переменных. Следовательно, полное число степеней свободы составляет

$$F = P(C - 1) + 2 - C(P - 1) = C - P + 2,$$

как и определяет уравнение (8.1).

а) Однокомпонентные системы

Для однокомпонентной системы, например чистой воды, $F = 3 - P$. Когда присутствует только одна фаза, $F = 2$, и p и T можно менять независимо, не изменяя числа равновесных фаз. Другими словами, единственная фаза представляет собой некоторую *область* на фазовой диаграмме. Если в равновесии находятся две фазы, то $F = 1$. Это означает, что давление не является свободно варьируемым параметром при фиксированной температуре; действительно, при данной температуре жидкость имеет строго определенное значение давления пара. Следовательно, равновесие двух фаз представляется *линией* на

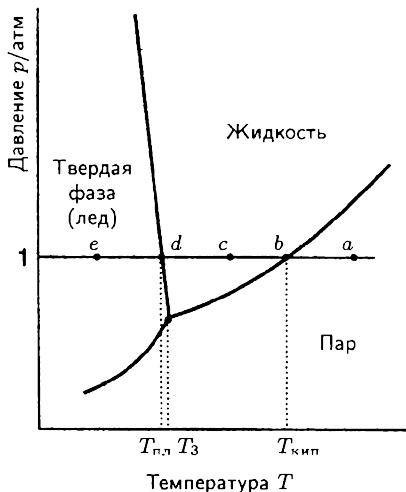
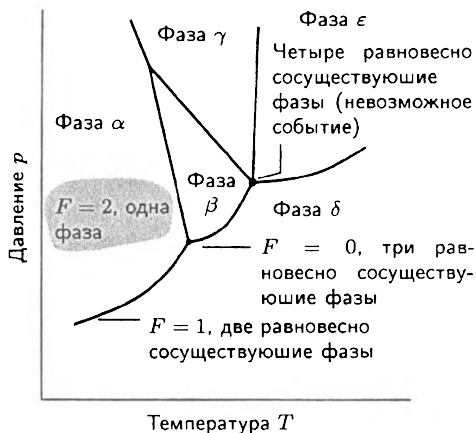


Рис. 8.2. Типичная фазовая диаграмма однокомпонентной системы. Линии соответствуют условиям, при которых равновесно сосуществуют две фазы. Точке отвечает единственный набор параметров, при которых три фазы находятся в равновесии. Четыре фазы не могут находиться в равновесии ни при каких условиях.

Рис. 8.3. Упрощенный вариант фазовой диаграммы воды на рис. 6.4. T_z — температура тройной точки, $T_{кип}$ — нормальная температура кипения, $T_{пл}$ — нормальная температура замерзания (плавления).

фазовой диаграмме. Вместо того чтобы выбирать равновесную температуру, можно выбрать равновесное давление, но все равно две фазы будут находиться в равновесии при определенной температуре. Поэтому при заданном давлении замерзание (или любой другой фазовый переход) происходит при некоторой фиксированной температуре, характерной для изучаемого вещества.

Когда в равновесии находятся три фазы, $F = 0$ и система инвариантна. Такое состояние реализуется для единственной пары значений температуры и давления, присущей именно этому веществу. На фазовой диаграмме равновесие трех фаз изображается *точкой*, так называемой тройной точкой. Четыре фазы не могут находиться в равновесии в однокомпонентной системе, так как F не может быть отрицательной величиной. Перечисленные особенности фазовых диаграмм однокомпонентных систем представлены на рис. 8.2.

Рассмотрим их более подробно на примере экспериментально определенной фазовой диаграммы воды (рис. 8.3). С помощью этой диаграммы можно проследить изменения, происходящие с образцом, начальное состояние которого соответствует точке *a*, при изобарном охлаждении пара. Образец остается газообразным, пока не будет достигнута точка *b*, где появляется жидкость. В этой точке в равновесии находятся две фазы и $F = 1$. Так как давление фиксировано, одна степень свободы теряется, и нельзя влиять на температуру равновесия жидкой и газовой фаз. Дальнейшее понижение температуры приводит систему

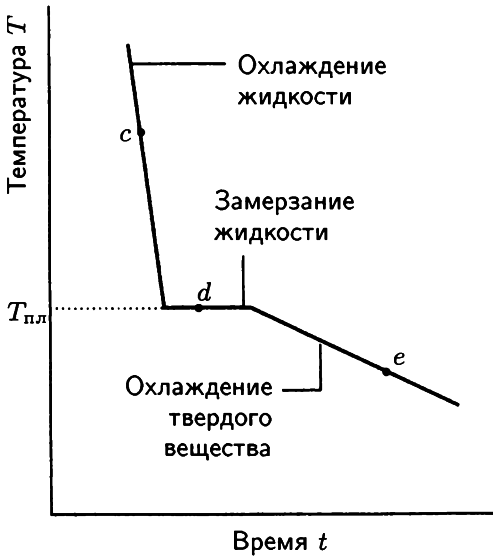


Рис. 8.4. Кривая охлаждения для изобары cde на рис. 8.3. Плато, отмеченное точкой d , соответствует паузе в снижении температуры при экзотермическом фазовом переходе первого рода (замерзании). Наличие паузы дает возможность измерить $T_{пл}$, даже если переход не наблюдается визуально.

в точку c , расположенную в однофазной области жидкости. Если продолжать снижать температуру, то система переходит в точку, где появляется лед, и при этом вариантность системы опять уменьшается до 1.

б) Экспериментальное изучение фазовых диаграмм

Наблюдение фазовых превращений не всегда столь просто, как наблюдение за кипением воды в чайнике; для этого используют специальные методы. В настоящее время широкое распространение получили метод **термического анализа**, основанный на измерении теплового (энтальпийного) эффекта при фазовом переходе первого рода (разд. 6.7), и дифференциальная сканирующая калориметрия (см. дополнение 2.1). Эти методы применяются при изучении твердофазных превращений, когда визуальное наблюдение за образцом может оказаться недостаточным. В методе термического анализа исследуемый образец охлаждают, регистрируя изменение температуры со временем. По достижении температуры фазового превращения выделяющаяся теплота компенсирует отдачу теплоты в окружающую среду — охлаждение прекращается до завершения перехода. Участку cde кривой изобарного охлаждения (рис. 8.3) соответствует кривая охлаждения, показанная на рис. 8.4. Таким образом можно определять температуру фазового перехода, т. е. построить точку d на фазовой диаграмме.

Многие современные исследования фазовых переходов проводятся при высоких давлениях, что требует использования более сложных и совершенных методов детектирования. Алмазная «наковальня» (рис. 8.5) позволяет подойти к пределу высоких давлений, достигнутому в настоящее время. Образец помещают в узкую полость между двумя высококачественными алмазами и

Рис. 8.5. Алмазная «наковальня», с помощью которой можно создать сверхвысокие давления (около 2 Мбар). Образец, каплю жидкости для контакта и мелкое зерно рубина для измерения давления помещают между двумя высококачественными алмазами. Принцип действия наковальни такой же, как у устройства для раскалывания орехов: давление создается путем поворота винта ручкой.



потом создают давление путем поворота винта. С помощью такого устройства удается создать давление до 1 Мбар, чего еще несколько лет назад невозможно было достичь на оборудовании, весящем тонны.

Давление определяют спектроскопическим методом, регистрируя смещение спектральных линий рубина, введенного в виде мелких зерен в исследуемый образец. За изменением свойств самого образца наблюдают через алмазные наковальни. Одна из областей применения такого метода — изучение изменения типа связи от ковалентной до металлической у некоторых твердых тел. Например, молекулярный иод I_2 приобретает металлические свойства при давлении около 200 кбар, а при 210 кбар он переходит в одноатомное металлическое состояние. Подобные исследования позволяют выяснить, как изменяется структура вещества внутри Земли (в центре Земли давление приближается к 5 Мбар) и в недрах гигантских планет, где даже водород может находиться в металлическом состоянии.

Двухкомпонентные системы

Если в системе присутствуют два компонента, $C = 2$ и $F = 4 - P$. При постоянной температуре вариантность системы уменьшается на единицу, $F' = 3 - P$, так что ее максимальное значение равно 2. (Штрих при F указывает, что одна степень свободы связана, в данном случае в результате фиксации температуры.) Из оставшихся степеней свободы одна соответствует давлению, другая — составу (выраженному как мольная доля одного компонента). Таким образом, возможны два варианта фазовых диаграмм. В первом случае диаграмма отражает области устойчивости фаз при переменных давлении и составе, во втором — при переменных температуре и составе (давление фиксировано). Ниже будут рассмотрены оба типа диаграмм.

8.3. Диаграммы давления пара

Парциальные давления паров компонентов идеального раствора, образованного двумя летучими жидкостями, выражаются через состав жидкой фазы согласно закону Рауля (разд. 7.3а):

$$p_A = x_A p_A^*, \quad p_B = x_B p_B^*. \quad (8.2)^\circ$$

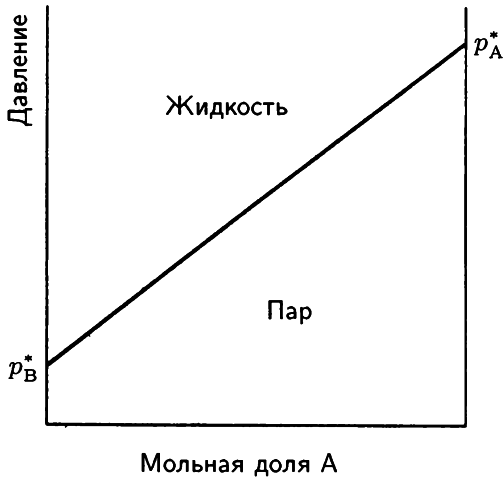


Рис. 8.6. Зависимость полного давления пара бинарной смеси от мольной доли компонента А в жидкости при выполнении закона Рауля.

Здесь p_A^* и p_B^* — давления паров индивидуальных веществ А и В. Полное давление пара p над раствором составляет, следовательно,

$$p = p_A + p_B = x_A p_A^* + x_B p_B^* = p_B^* + (p_A^* - p_B^*)x_A. \quad (8.3)^\circ$$

Это выражение показывает, что полное давление пара (при некоторой фиксированной температуре) меняется линейно от p_B^* до p_A^* при изменении x_A от 0 до 1 (рис. 8.6).

а) Состав пара

Составы жидкой и газовой фаз, находящихся в равновесии, не обязательно совпадают; простой здравый смысл подсказывает нам, что пар должен быть обогащен более летучим компонентом. Справедливость этого предположения можно доказать следующим образом. Парциальные давления компонентов задаются уравнением (8.2). Согласно закону Дальтона, мольные доли компонентов в газовой фазе равны y_A и y_B :

$$y_A = \frac{p_A}{p}, \quad y_B = \frac{p_B}{p}. \quad (8.4)$$

Считая смесь идеальным раствором, полное и парциальные давления можно выразить через мольные доли компонентов в жидкости, используя уравнение (8.2) для p_j и уравнение (8.3) для полного давления p ; в результате получаем

$$y_A = \frac{x_A p_A^*}{p_B^* + (p_A^* - p_B^*)x_A}, \quad y_B = 1 - y_A. \quad (8.5)^\circ$$

На рис. 8.7 изображена зависимость состава пара от состава жидкости при различных значениях отношения $p_A^*/p_B^* > 1$. Видно, что во всех случаях $y_A > x_A$, т. е. пар по сравнению с жидкостью обогащен более летучим

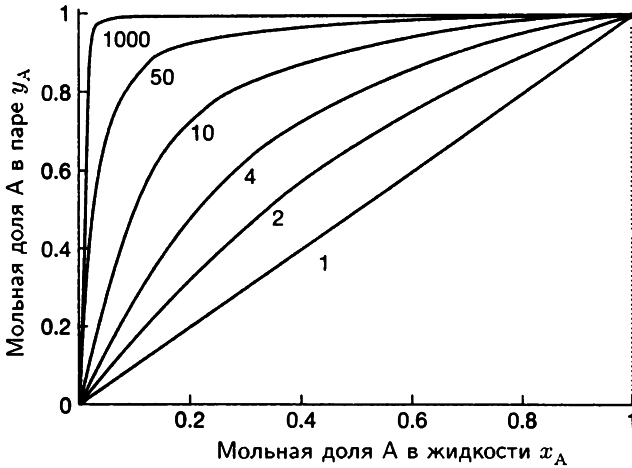


Рис. 8.7. Мольная доля компонента А в паровой фазе над идеальным бинарным раствором как функция мольной доли этого компонента в жидкости, рассчитанная по уравнению (8.5) при различных значениях p_A^*/p_B^* (указаны около кривых); вещество А более летучее, чем В. Во всех случаях пар по сравнению с жидкостью обогащен компонентом А.

компонентом. Отметим, что если В — нелетучее вещество, то при заданной температуре $p_B^* = 0$, так что вклад этого компонента в паровую фазу оказывается нулевым ($y_B = 0$).

Уравнение (8.3) показывает, как меняется полное давление пара над раствором при изменении состава жидкости. Так как с помощью уравнения (8.5) можно связать между собой составы жидкой и газовой фаз, полное давление пара выражается через его состав следующим образом:

$$p = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) y_A} \tag{8.6}^\circ$$

Соответствующие этому уравнению графики изображены на рис. 8.8.

б) Интерпретация фазовых диаграмм

Если нас интересует процесс дистилляции, то составы обеих фаз — жидкой и паровой — одинаково важны. В этом случае целесообразно объединить две диаграммы в одну. Результат такого объединения представлен на рис. 8.9. Точка *a* указывает давление пара над раствором состава x_A ; точка *b* указывает состав пара, равновесного с этим раствором при заданном давлении. Отметим, что при равновесии двух фаз $P = 2$, так что $F' = 1$ (как и прежде, штрих указывает, что одна степень свободы связана). Значит, если состав фиксирован (используется оставшаяся степень свободы), давление, при котором равновесно сосуществуют две фазы, однозначно определено.

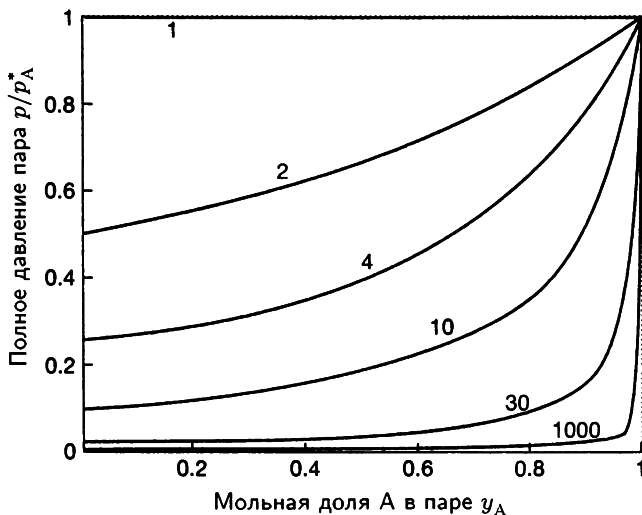


Рис. 8.8. Зависимость давления пара той же системы, что и на рис. 8.7, но выраженная через мольные доли A в паровой фазе согласно уравнению (8.6). Около каждой кривой приведено соответствующее значение p_A^*/p_B^* .

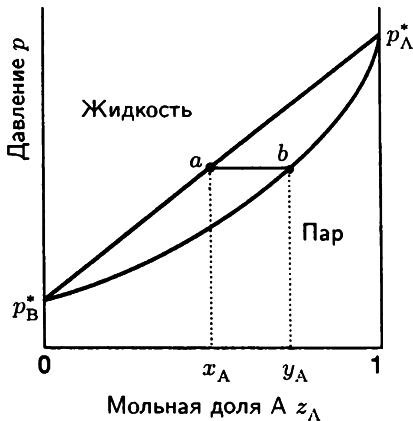


Рис. 8.9. Зависимость полного давления пара идеального раствора от мольной доли компонента A во всей области составов. Область между двумя линиями соответствует состоянию, в котором присутствуют обе фазы, за пределами этой области стабильна только одна фаза. Мольная доля A обозначена как z_A (см. текст).

Гораздо больше ценной информации можно получить при рассмотрении изменений состояния системы вдоль горизонтальной оси *общего* состава z_A . Если на диаграмме давления пара обозначить эту ось z_A , то все точки, расположенные выше сплошной диагональной линии на графике, соответствуют состояниям системы при столь высоких давлениях, что стабильной фазой оказывается жидкость (приложенное давление выше давления насыщенного пара). В этом случае брутто-состав совпадает с составом жидкой фазы, и, значит, $z_A = x_A$. В то же время все точки, расположенные под более низкой кривой, соответствуют

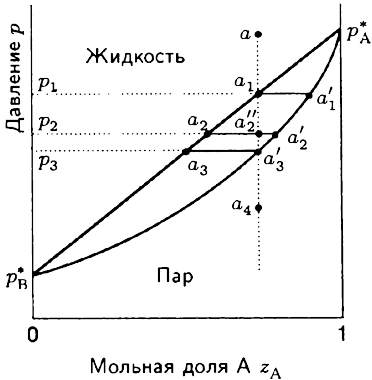


Рис. 8.10. Точки диаграммы давление–состав, обсуждаемые в тексте. Вертикальная линия, проходящая через a , представляет собой изоплету — линию постоянного состава.

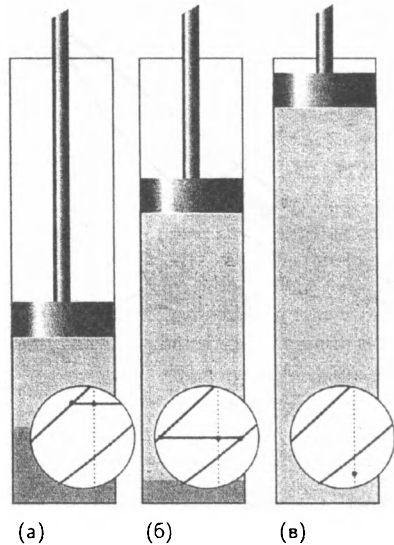


Рис. 8.11. (а) Жидкость в сосуде равносуществует с паром. Выделенный фрагмент фазовой диаграммы показывает составы двух фаз и их количества (по правилу рычага). (б) Когда давление меняется при подъеме поршня, изменяются составы фаз, как это показано пунктирной линией. (в) Если поршень поднят настолько, что вся жидкость испаряется и остается один пар, давление падает, и фигуративная точка фазовой диаграммы перемещается в однофазную область.

состояниям системы при столь малых давлениях, что устойчива только паровая фаза (приложенное давление ниже давления насыщенного пара), и поэтому $z_A = y_A$.

Точки, расположенные *между* двумя линиями, соответствуют состояниям системы, при которых равносуществуют обе фазы — жидкость и пар. Вычислим, какие изменения будут происходить с жидкостью состава a при понижении давления (рис. 8.10). Его можно уменьшить, например, подъемом поршня (рис. 8.11). Такая степень свободы может быть реализована согласно правилу фаз, так как $F' = 2$ при $P = 1$, и даже если состав фиксирован, одна степень свободы все равно остается. При постоянном составе изменению состояния системы соответствует движение вдоль вертикальной линии, проходящей через точку a . Эту линию называют **изоплетой** (от греческих слов, означающих «равное содержание»). До тех пор, пока не будет достигнута точка a_1 (давление снизится до p_1), образец остается однофазным. По достижении a_1 жидкость может равносущественно сосуществовать с паром, состав которого задается точкой a'_1 . Горизонтальная линия, соединяющая эти две точки, называется

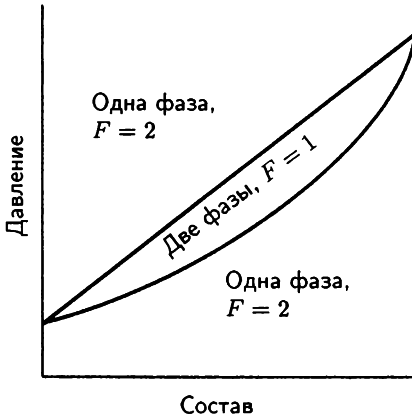


Рис. 8.12. Общий вид диаграммы давление-состав.

коннодой. Состав жидкости тот же, что и первоначально (a_1 принадлежит изоплету, проходящей через a); поэтому можно сделать вывод, что в данной точке пар практически отсутствует; те же малые количества, которые образуются, имеют состав a'_1 .

Выясним, что будет происходить с системой при дальнейшем понижении давления до p_2 . Пусть это новое состояние соответствует точке a''_2 . Так как в этом случае давление в системе ниже давления пара исходной жидкости, она будет испаряться до тех пор, пока давление пара оставшейся жидкости не уменьшится до p_2 . Ранее было показано, что при этом состав жидкости должен измениться до a_2 . Кроме того, меняется и состав пара, который теперь задается точкой a'_2 на другом конце конноды. Итак, две фазы находятся в состоянии равновесия, поэтому для всех точек, расположенных между двумя фазовыми линиями, $F' = 1$; тем не менее при заданном давлении (например, p_2) вариантность системы нулевая, и составы обеих фаз однозначно определены (рис. 8.12). Если понизить давление до p_3 , составы равновесных фаз снова изменятся, так что на фазовой диаграмме они будут представлены точками a_3 и a'_3 . Последняя точка соответствует такому состоянию системы, при котором состав пара совпадает с брутто-составом, откуда следует, что количество жидкости в системе исчезающе мало. Те же малые количества, которые еще остались, имеют состав a_3 . Дальнейшее снижение давления приводит систему в состояние a_4 ; при этих условиях стабилен только пар, и его состав не отличается от брутто-состава системы (состава исходной жидкости).

в) Правило рычага

Точка в двухфазной области диаграммы состояний указывает не только на присутствие жидкости и пара, находящихся в равновесии, но и их относительные количества. Чтобы определить эти количества для равновесно сосуществующих фаз α и β , измерим расстояния l_α и l_β вдоль горизонтальной конноды

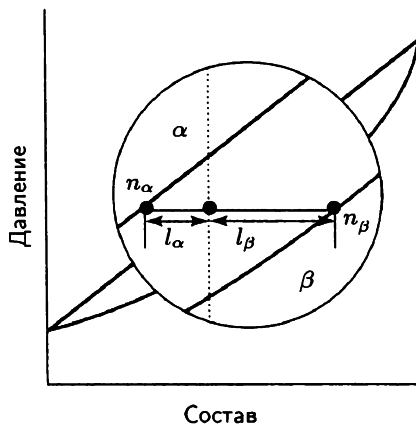


Рис. 8.13. Правило рычага. Длины отрезков l_α и l_β используются для определения соотношения между количествами фаз α (например, жидкости) и β (например, пара) в равновесной смеси. Это правило получило свое название от аналогичного механического условия равновесия масс относительно центра масс рычага ($m_\alpha l_\alpha = m_\beta l_\beta$).

и воспользуемся **правилом рычага** (рис. 8.13):

$$n_\alpha l_\alpha = n_\beta l_\beta. \tag{8.7}$$

Здесь n_α, n_β — количества фаз α и β . В случае, представленном на рис. 8.13, $l_\beta \approx 2l_\alpha$, поэтому количество фазы α приблизительно в два раза больше, чем фазы β .

Обоснование 8.2. Для доказательства правила рычага напомним равенство $n = n_\alpha + n_\beta$, так что содержание вещества A в системе составляет nz_A . С другой стороны, общее количество вещества A можно также выразить как сумму его количеств в обеих фазах:

$$nz_A = n_\alpha x_A + n_\beta y_A,$$

$$nz_A = n_\alpha z_A + n_\beta z_A.$$

Приравняв эти два уравнения, получаем формулу

$$n_\alpha(x_A - z_A) = n_\beta(z_A - y_A),$$

которая соответствует уравнению (8.7).

Пояснение 8.1. При давлении p_1 на рис. 8.10 отношение $\frac{l_{\text{пар}}}{l_{\text{жидк}}}$ стремится к бесконечности, и поэтому $\frac{n_{\text{жидк}}}{n_{\text{пар}}}$ также стремится к бесконечности; таким образом, при этих условиях пар в системе может присутствовать только в следовых количествах. Когда давление уменьшается до p_2 , отношение $\frac{l_{\text{пар}}}{l_{\text{жидк}}}$ оказывается равным приблизительно 0.3, поэтому $\frac{n_{\text{жидк}}}{n_{\text{пар}}} \approx 0.3$, и количество жидкости составляет приблизительно 0.3 количества пара. При дальнейшем уменьшении давления до p_3 , образец полностью переходит в газообразное состояние. Так как $\frac{l_{\text{пар}}}{l_{\text{жидк}}} \approx 0$, можно сделать вывод о практическом отсутствии жидкости в системе.

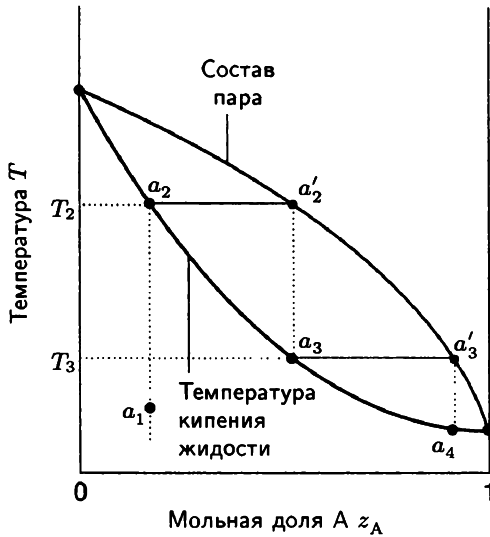


Рис. 8.14. Диаграмма температура–состав идеальной смеси с более летучим компонентом А. При кипении и последующей конденсации жидкости первоначального состава a_1 получается чистый компонент А. Такой метод разделения называется фракционной дистилляцией (перегонкой).

8.4. Диаграммы температура–состав

Чтобы анализировать процесс дистилляции, необходима соответствующая **диаграмма температура–состав**, т. е. такая диаграмма, линии которой показывают составы фаз, находящихся в равновесии при различных температурах (и заданном давлении, обычно 1 атм). Пример диаграммы такого типа приведен на рис. 8.14. Обратите внимание, что в этом случае жидкость расположена в нижней части диаграммы¹⁾.

а) Дистилляция смесей

Область между двумя линиями, изображенными на рис. 8.14, соответствует равновесию двух фаз, где $F' = 1$ (как обычно, штрих указывает, что одна степень свободы связана, так как фиксировано давление); следовательно, при данной температуре составы равновесно сосуществующих фаз однозначно определены. Области вне линий фазового равновесия соответствуют состоянию однофазного образца, так что $F' = 2$; в них и температура, и давление могут меняться независимо друг от друга.

Рассмотрим изменения состояния системы при нагревании жидкости состава a_1 . Когда температура достигает T_2 , жидкость закипает. При этом состав жидкости a_2 остается прежним (таким же, как a_1), а пар (присутствующий в следовых количествах) имеет состав a'_2 . Пар обогащен легколетучим компонентом А (веществом с более низкой температурой кипения). Зная положение точки a_2 , можно установить состав пара при температуре кипения, а положение конноды, соединяющей a_2 и a'_2 , дает возможность определить температуру кипения T_2 исходной жидкой смеси.

¹⁾ Интернет-сайт учебника содержит ссылки на базу данных по фазовым диаграммам.

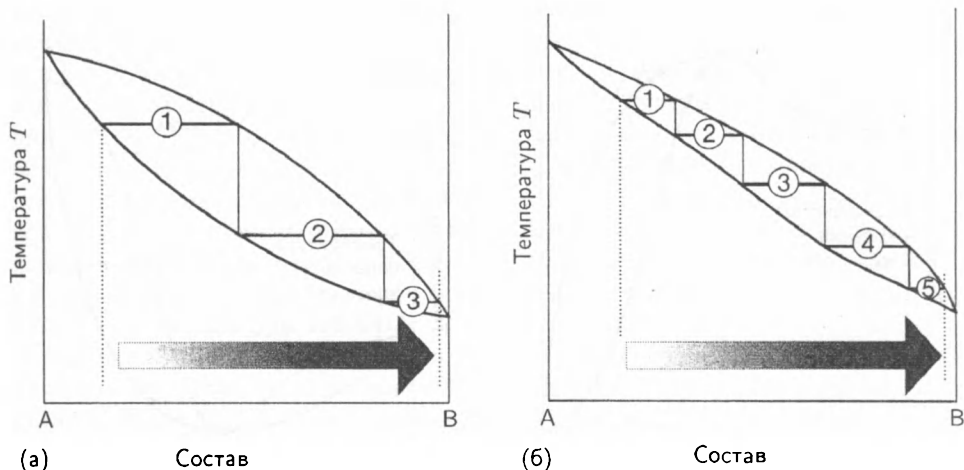


Рис. 8.15. Число теоретических тарелок — количество стадий, необходимых для достижения определенной степени разделения компонентов смеси. Представленные системы соответствуют (а) 3, (б) 5 теоретическим тарелкам.

При **простой дистилляции** (перегонке) пар отгоняется и конденсируется. Если пар в рассмотренном выше примере отогнать и полностью сконденсировать, то состав первой капли жидкости будет соответствовать a_3 , т. е. конденсат по сравнению с исходной жидкостью обогатится легколетучим компонентом А. При **фракционной дистилляции** (перегонке) цикл кипения и конденсации повторяется много раз. Давайте проследим за изменениями, которые происходят при повторном нагревании конденсата состава a_3 . Согласно фазовой диаграмме, эта смесь кипит при температуре T_3 , образуя пар состава a'_3 , который еще более богат летучим компонентом. Пар отгоняется и конденсируется в первые капли жидкости состава a_4 . Цикл можно повторять до тех пор, пока не будет получено практически чистое вещество А.

Эффективность ректификационной колонны выражают через число **теоретических тарелок**, т. е. число циклов испарения–конденсации, необходимых для получения конденсата заданного состава из исходного дистиллята. Так, чтобы достичь степени разделения, показанной на рис. 8.15а точечной линией, ректификационная колонна должна соответствовать трем теоретическим тарелкам. Чтобы получить ту же степень разделения в системе, компоненты которой имеют близкие значения давления пара (рис. 8.15б), ректификационная колонна должна соответствовать пяти теоретическим тарелкам.

б) Азеотропы

Хотя реальные кривые температура кипения–состав для ряда жидкостей аналогичны идеализированной диаграмме, изображенной на рис. 8.14, во многих случаях имеются отклонения. Максимум на фазовых диаграммах (рис. 8.16)

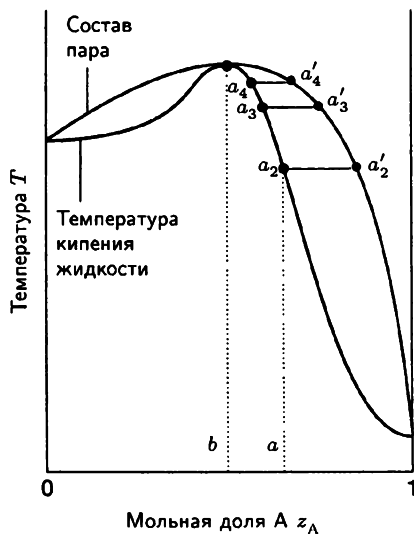


Рис. 8.16. Высококипящий азеотроп. Когда подвергается дистилляции жидкость состава a , состав оставшейся жидкости сдвигается к b , но не далее.

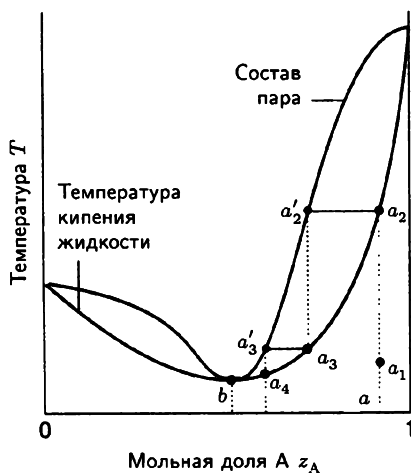


Рис. 8.17. Низкокипящий азеотроп. Когда жидкость состава a подвергается фракционной дистилляции, состав пара сдвигается к b и потом остается неизменным.

имеется в тех случаях, когда в результате ассоциации молекул А и В давление пара над раствором становится ниже соответствующей идеальной величины: взаимодействия А–В стабилизируют жидкость. В таких случаях избыточная энергия Гиббса G^E (разд. 7.4) отрицательна (предпочтительнее образование ассоциированных растворов, а не идеальных). В качестве примера подобных систем можно привести смесь трихлорметан–пропанон или азотная кислота–вода. Наличие минимума на фазовой диаграмме (рис. 8.17) свидетельствует о дестабилизации смеси относительно идеального раствора в случае, когда преобладает отталкивание частиц А и В друг от друга. Для подобных смесей G^E положительно, причем связано это может быть как с энтальпийным, так и с энтропийным эффектами. Примерами таких смесей являются системы диоксан–вода и этанол–вода.

Отклонения от идеальности не всегда столь значительны, чтобы привести к появлению экстремумов на фазовой диаграмме, но когда они есть, их надо учитывать при разделении смесей. Рассмотрим жидкость состава a справа от максимума на рис. 8.16. Пар (в точке a'_2) при температуре кипения смеси (a_2) обогащен А. Если отогнать этот пар (и сконденсировать в другом месте), то фигуративная точка жидкой фазы будет перемещаться в сторону составов, богатых В, например a_3 . Равновесный с этой жидкостью пар имеет состав a'_3 . Если отогнать этот пар, состав кипящей жидкости сдвинется к a_4 ; соответственно, состав пара сместится к a'_4 . Следовательно, по мере испарения и удаления компонента А состав оставшейся жидкости изменяется в сторону увеличения

количества В. Температура кипения жидкости возрастает, пар также обогащается В. Когда из жидкости будет удалено такое количество А, что состав оставшейся жидкости будет соответствовать b , составы пара и жидкости станут одинаковыми. При этом испарение будет происходить без дальнейшего изменения состава. В таком случае говорят, что смесь образует **азеотроп** (название образовано от греческих слов, означающих «кипение без изменения»). Когда достигнут состав азеотропа, две жидкости не могут быть разделены перегонкой, так как конденсат имеет тот же состав, что и азеотропная жидкость. В качестве примера системы, образующей азеотроп, можно привести смесь соляной кислоты и воды: азеотроп образуется при 80 мас.% воды и кипит без изменения состава при 108.6 °С.

На рис. 8.17 также изображена система, образующая азеотроп, но он отличается от рассмотренного ранее. Рассмотрим перегонку смеси первоначального состава a_1 и проследим за изменениями состава пара, проходящего через ректификационную колонку (вертикальную стеклянную трубку, снабженную стеклянными кольцами с большой площадью поверхности). Кипению смеси отвечает фигуративная точка a_2 , ей соответствует состав пара a'_2 . Этот пар конденсируется в колонке, образуя жидкость такого же состава (точка a_3). Равновесный с этой жидкостью пар состава a'_3 конденсируется в верхней части колонки; состав конденсата обозначим через a_4 . В результате такого процесса получается набор фракций, состав которых все более приближается к составу азеотропа b , но не переходит за него, так что на самом верху колонки появляется азеотропный пар. В качестве примера можно привести 96%-ный раствор этанола в воде, который кипит без изменения состава при температуре 78 °С.

в) Несмешивающиеся жидкости

Рассмотрим теперь дистилляцию двух несмешивающихся жидкостей, например октана и воды. При равновесии пренебрежимо малое количество вещества А растворено в В; то же можно сказать о В, растворенном в А: обе жидкости насыщены вторым компонентом (рис. 8.18а). В результате полное давление пара над смесью близко к $p = p_A^* + p_B^*$. Если температура повышается до значения, при котором суммарное давление пара становится равным атмосферному давлению, начинается кипение, и растворенные вещества уходят из раствора. Кипение приводит к сильному перемешиванию смеси, так что каждый компонент по-прежнему насыщен другим, и очистка продолжается по мере образования новых порций сильно разбавленных растворов. Этот непосредственный контакт очень важен: две несмешивающиеся жидкости, нагреваемые в сосуде, изображенном на рис. 8.18б, не будут кипеть при одной и той же температуре. Образование насыщенного раствора приводит к тому, что «смесь» кипит при более низкой температуре, чем каждый компонент в отдельности, так как кипение начинается, когда полное давление достигает 1 атм, а не когда давление пара каждого вещества в смеси становится равным 1 атм. Эта разница является основой **перегонки с паром**, позволяющей отгонять некоторые нестойкие к нагреванию водонерастворимые органические вещества при температурах ниже их нормальных точек кипения. Единственное ограничение этого метода

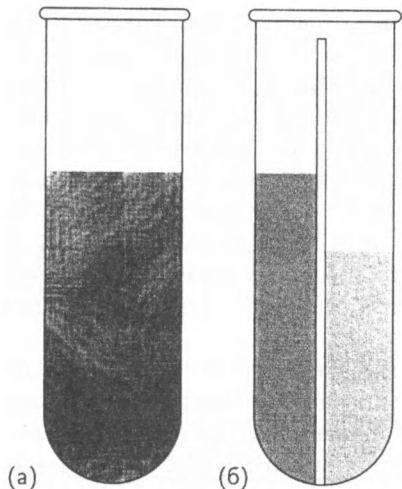


Рис. 8.18. Дистилляцию (а) двух несмешивающихся жидкостей можно рассматривать как (б) раздельную перегонку каждой из жидкостей, но кипение наступает, когда сумма парциальных давлений становится равной внешнему давлению.

состоит в том, что количества компонентов в конденсате пропорциональны давлению их паров, поэтому масла с низкой летучестью перегоняются в малых количествах.

8.5. Фазовые диаграммы жидкость–жидкость

В этом разделе рассмотрим диаграммы температура–состав для систем, состоящих из двух **ограниченно растворимых жидкостей**, т. е. таких жидкостей, которые не образуют растворов во всей области температур и составов. В качестве примера можно привести систему гексан–нитробензол. В основу рассмотрения фазовых диаграмм подобных систем положены те же принципы, которые использовались ранее при анализе диаграмм жидкость–пар. Когда $P = 2$, $F' = 1$ (штрих означает постоянство давления), и при выборе определенной температуры автоматически фиксируются составы равновесных растворов. Если $P = 1$ (что соответствует полной взаимной растворимости компонентов), то можно произвольно менять либо температуру либо состав раствора.

а) Разделение фаз

Предположим, что небольшое количество жидкости В смешали с жидкостью А при температуре T' . Добавленное вещество полностью растворилось, так что бинарная система осталась однофазной. При увеличении количества растворяемого вещества В наступает момент, когда оно перестает растворяться. Тогда образец становится двухфазным ($P = 2$), в равновесии находятся насыщенный раствор В в А и следовые количества В, насыщенного А. На рис. 8.19 изображена диаграмма температура–состав такой системы. Состав основной фазы соответствует точке a' , состав второй фазы — точке a'' . Относительные количества этих фаз можно рассчитать по правилу рычага.

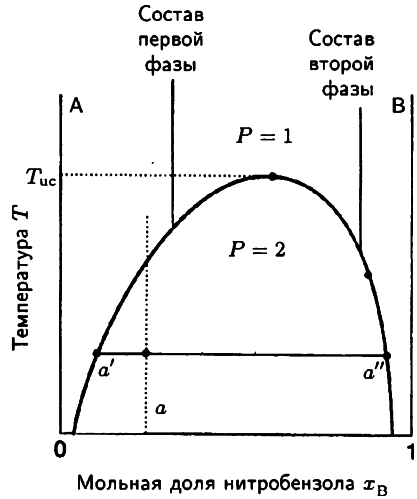


Рис. 8.19. Диаграмма температура–состав системы гексан–нитробензол при 1 атм. Область ниже кривой соответствует температурам и составам, при которых жидкость содержит две фазы. Верхняя критическая температура T_{uc} — температура, выше которой жидкости смешиваются в любых пропорциях.

Если добавить к такому двухфазному образцу дополнительное количество В, растворимость А в нем практически не изменится. Составы равновесных фаз останутся прежними a' и a'' (так как $P = 2$, при фиксированных температуре и давлении $F' = 0$, т. е. составы фаз в этих условиях инвариантны), но количество одной фазы увеличится по сравнению с другой. На некоторой стадии процесса увеличение количества В приведет к тому, что все вещество А окажется растворенным в нем, и система снова станет однофазной. Последующее добавление В будет приводить к разбавлению раствора, но он будет оставаться однофазным.

Составы двух равновесных фаз меняются при изменении температуры. В системе гексан–нитробензол при возрастании температуры взаимная растворимость компонентов увеличивается. Следовательно, двухфазная область сужается, так как каждая фаза обогащается вторым компонентом: в фазе, богатой А, увеличивается количество В, а в растворе с большим содержанием В растет доля А. Повторяя эти наблюдения при различных температурах, можно воспроизвести огибающую двухфазной области и тем самым построить всю фазовую диаграмму изучаемой системы.

Пример 8.2. Интерпретация фазовой диаграммы жидкость–жидкость.

Смесь 50 г гексана (0.59 моля C_6H_{14}) и 50 г нитробензола (0.41 моля $C_6H_5NO_2$) приготовлена при 290 К. Определите состав фаз и соотношение между их количествами. До какой температуры надо нагреть образец, чтобы он стал однофазным?

Методика решения. Составы равновесно сосуществующих фаз задаются точками пересечения фазовых границ с линиями температур. Соотношение между количествами присутствующих фаз определяется правилом рычага (уравнение (8.7)). Температуру, при которой компоненты полностью взаиморастворимы, находят по точке пересечения изоплеты с линией фазового равновесия, т. е. строят изоплету и выясняют, при какой температуре она переходит из двухфазной области в однофазную.

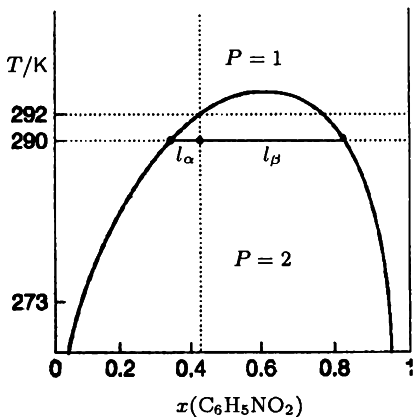


Рис. 8.20. Диаграмма температура–состав системы гексан–нитробензол при 1 атм. Численные значения параметров обсуждается в тексте.

Ответ. Обозначим гексан через Н, а нитробензол через N. Обратимся к рис. 8.20, который представляет собой упрощенную версию рис. 8.19. Точка $x_N = 0.41$, $T = 290$ К расположена в двухфазной области фазовой диаграммы. Горизонтальная сплошная линия пересекает фазовую границу при $x_N = 0.35$ и $x_N = 0.83$, это и есть составы двух фаз. Отношение количеств каждой фазы равно отношению длин отрезков l_α и l_β :

$$\frac{n_\alpha}{n_\beta} = \frac{l_\beta}{l_\alpha} = \frac{0.83 - 0.41}{0.41 - 0.35} = \frac{0.42}{0.06} = 7.$$

Итак, при заданных условиях количество раствора, обогащенного нитробензолом, в 7 раз превышает количество фазы, богатой гексаном. Образец становится однофазным при нагревании выше 292 К.

Примечание. Так как фазовая диаграмма была построена экспериментально, сделанные выводы не связаны с предположением об идеальном поведении фаз. Полученные величины изменятся, если рассматривать эту же систему при другом давлении.

Упражнение 8.2. Решите предыдущую задачу для 50 г гексана и 100 г нитробензола при 273 К.

$$[x_N = 0.09 \text{ и } 0.95 \text{ в соотношении } 1:1.3; 294 \text{ К}]$$

б) Критические температуры раствора

Верхняя критическая температура расслаивания $T_{\text{ис}}$ — максимальная температура, при которой наблюдается расслаивание раствора.¹⁾ Выше верхней критической температуры расслаивания два компонента полностью взаиморастворимы. Эта температура существует, поскольку усиливающееся тепловое движение перекрывает любой выигрыш в потенциальной энергии, возникающий при ассоциации однородных молекул. В качестве примера можно привести систему нитробензол–гексан, диаграмма которой представлена на рис. 8.20. Образование твердых растворов можно проиллюстрировать на примере квазибинарной системы палладий–гидрид палладия (рис. 8.21). В ней две

¹⁾ Верхнюю критическую температуру расслаивания называют также «верхней температурой растворения».

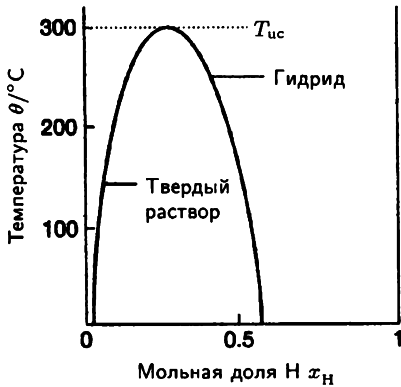


Рис. 8.21. Фазовая диаграмма системы палладий-гидрид палладия; ее верхняя критическая температура расщавления равна 300 °С.

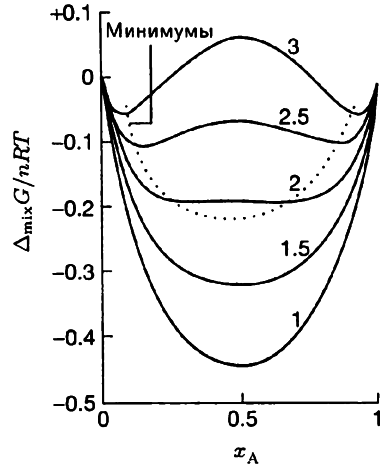


Рис. 8.22. Температурная зависимость энергии Гиббса смешения двух компонентов, ограниченно растворимых при низких температурах. В области диаграммы, где $P = 2$, система состоит из двух фаз, состав которых соответствует двум локальным минимумам на кривой зависимости энергии Гиббса от состава. Это рисунок является копией рис. 7.19.

твердые фазы — раствор водорода в палладии и гидрид палладия, имеющий широкую область гомогенности, — образуют единый раствор при температуре выше 300 °С.

С точки зрения термодинамики, существование верхней критической температуры расщавления можно объяснить, анализируя поведение энергии Гиббса смешения при изменении температуры. В разд. 7.4 было показано, как в рамках простейшей модели реальных растворов получаются кривые энергии Гиббса смешения, аналогичные изображенным на рис. 7.19. Если значение параметра $\beta = \frac{w}{RT}$ оказывается больше 2, то на кривых появляются два минимума (рис. 8.22). В результате при $\beta > 2$ должно наблюдаться расщавление раствора. Положения минимумов на кривых соответствуют составам равновесно сосуществующих растворов. Чтобы определить их, надо найти $\frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G}{\partial x} = 0$. В случае модели, описываемой уравнением (7.31), приходим к уравнению

$$\ln \frac{x}{1-x} + \beta(1-2x) = 0.$$

Это уравнение является примером *трансцендентных уравнений* — уравнений, которые не решаются в аналитическом виде. Такие уравнения решают

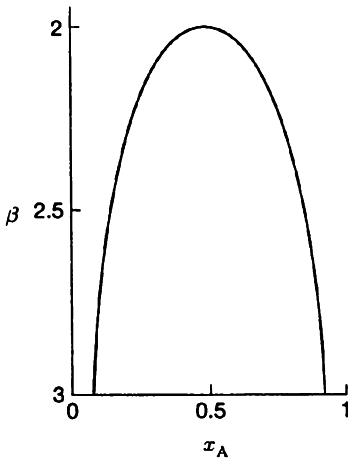


Рис. 8.23. Результат расчета фазовой границы с помощью β -параметрической модели (см. разд. 7.4).

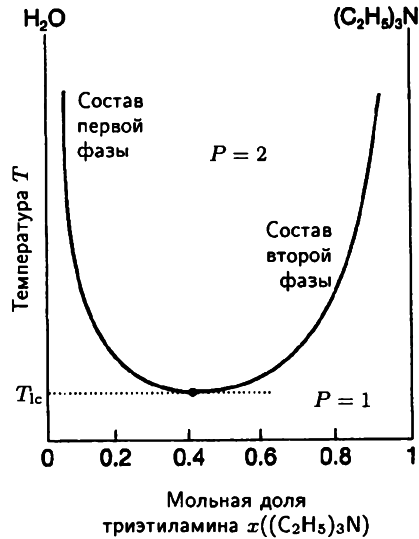


Рис. 8.24. Диаграмма температура–состав системы вода–триэтиламин. Эта система имеет нижнюю критическую температуру расслаивания 292 К.

либо численными методами с использованием соответствующего программного обеспечения, либо графически. Во втором случае строят график одной функции относительно другой и находят значение β как координаты точки пересечения.

Решение этого уравнения приведено на рис. 8.23. При уменьшении β , которое можно интерпретировать как увеличение температуры при постоянных межмолекулярных силах и w (энергии взаимодействий АВ, отсчитанной относительно энергий парных взаимодействий АА и ВВ), оба минимума сближаются и сливаются в один при $\beta = 2$. Следовательно, верхней критической температуре расслаивания соответствует значение $\frac{w}{2R}$.

Некоторые системы имеют **нижнюю критическую температуру расслаивания** T_{lc} , т. е. температуру, ниже которой компоненты неограниченно растворимы и выше которой образуется двухфазная область.¹⁾ Примером таких систем является смесь воды с триэтиламином (рис. 8.24). В этом случае растворимость компонентов возрастает с понижением температуры вследствие образования слабых комплексов; при повышении температуры эти ассоциаты разрушаются, и компоненты хуже растворяются друг в друге.

Некоторые системы имеют как верхнюю, так и нижнюю критические температуры расслаивания. Процессы, происходящие при этом, можно представить

¹⁾ Нижнюю критическую температуру расслаивания называют также «нижней температурой растворения».

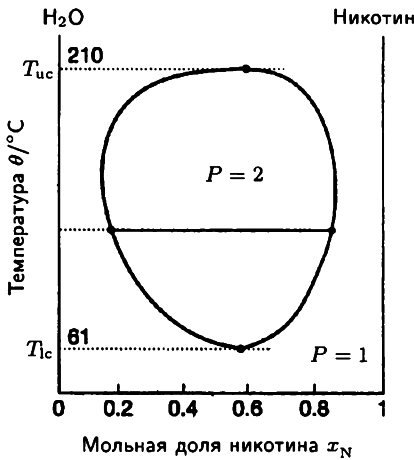


Рис. 8.25. Диаграмма температура–состав системы вода–никотин, которая имеет и нижнюю, и верхнюю критические температуры расслаивания. Обратите внимание на верхнюю температуру расслаивания жидкости: диаграмма соответствует образцу, находящемуся под давлением.

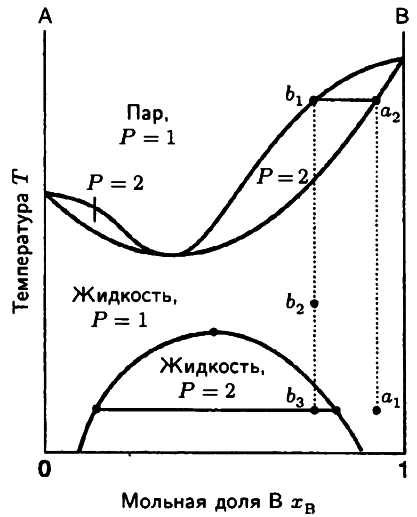


Рис. 8.26. Диаграмма температура–состав бинарной системы, у которой верхняя критическая температура расслаивания меньше температуры кипения во всей области составов. Смесь образует низкокипящий азеотроп.

следующим образом: при низких температурах образуются комплексы, разрушающиеся при более высоких температурах (что приводит к ограниченной растворимости), но при дальнейшем повышении температуры тепловое движение вновь гомогенизирует смесь, как это бывает в случае обычных частично смешивающихся жидкостей. Наиболее известный пример систем такого типа — система никотин–вода, область расслаивания которой расположена между 61 и 210 °С (рис. 8.25).

в) Дистилляция ограниченно растворимых жидкостей

Рассмотрим две ограниченно растворимые жидкости, образующие низкокипящий азеотроп. Это весьма распространенный случай, так как для таких жидкостей характерно стремление разнородных молекул удалиться друг от друга. Возможны два случая: в первом случае жидкости становятся полностью взаиморастворимыми при температурах ниже температуры кипения; во втором кипение наступает до того, как происходит полное растворение.

На рис. 8.26 изображена фазовая диаграмма бинарной системы, компоненты которой полностью смешиваются до достижения температуры кипения. При испарении смеси состава a_1 образуется пар состава b_1 , который конденсируется с образованием однофазного образца b_2 . Расслаивание произойдет, если дистиллят охладить, например, до температуры, соответствующей b_3 .

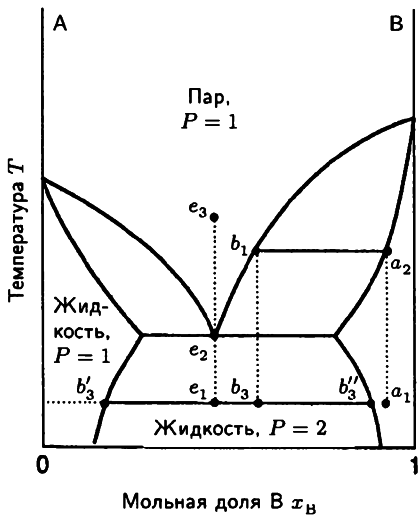


Рис. 8.27. Диаграмма температура–состав бинарной системы, в которой жидкость закипает прежде, чем достигается полное смешение компонентов.

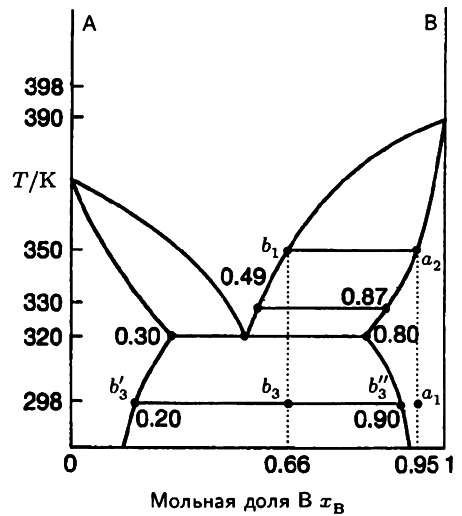


Рис. 8.28. Фигуративные точки фазовой диаграммы на рис. 8.27, которые рассматриваются в примере 8.3.

Изложенное выше относится только к первой капле дистиллята. Если перегонку продолжать, состав оставшейся жидкости будет меняться. В конце концов, когда весь образец испарится и сконденсируется, состав снова вернется к начальному значению a_1 .

На рис. 8.27 приведена фазовая диаграмма системы без верхней критической температуры расслаивания. Дистиллят, полученный из жидкости первоначального состава a_1 , представляет собой двухфазную смесь брутто-состава b_3 . Составы равновесных фаз описываются фигуративными точками b'_3 и b''_3 . Интересно рассмотреть поведение системы при движении фигуративной точки вдоль изоплеты e . В точке e_1 существуют две фазы, которые сохраняются (но при этом меняется соотношение между ними) вплоть до точки кипения e_2 . Пар над этой смесью имеет тот же состав, что и жидкость (азеотроп). Аналогично, конденсация пара состава e_3 дает двухфазную жидкость того же брутто-состава. При фиксированной температуре смесь испаряется и конденсируется как одно вещество.

Пример 8.3. Интерпретация фазовой диаграммы.

Перечислите изменения, которые претерпевает смесь состава $x_B = 0.95$ (a_1) на рис. 8.28 при кипении и конденсации образующегося пара.

Методика решения. Область, к которой принадлежит указанная точка, определяет число фаз; составы равновесных фаз дают точки пересечения горизонтальной линии температуры с фазовыми границами; относительные количества равновесных фаз находят по правилу рычага (уравнение (8.7)).

Ответ. Начальная точка принадлежит однофазной области. При нагревании до 350 К смесь указанного состава закипает (a_2) и образуется пар состава $x_B = 0.66$ (b_1). Жидкость обогащается компонентом В, и последняя капля (чистого В) испаряется при 390 К. Интервал кипения жидкости составляет, следовательно, 350–390 К. Если отвести образующийся в самом начале пар, то он будет иметь состав $x_B = 0.66$. Этот состав не менялся бы, если бы образец был очень большим, но для образца конечных размеров он будет сдвигаться вправо и в конечном счете достигнет $x_B = 0.95$. Охлаждение дистиллята соответствует движению вниз по изоплете $x_B = 0.66$. При 330 К, например, жидкость будет иметь состав $x_B = 0.87$, а пар — $x_B = 0.49$; их количества относятся как 1:3. При 320 К образец состоит из трех фаз: двух жидких и паровой. Один раствор имеет состав $x_B = 0.30$, другой — $x_B = 0.80$, отношение их количеств составляет 0.62:1. Дальнейшее охлаждение переводит систему в двухфазную область, и при 298 К в равновесии находятся два раствора составов 0.20 и 0.90 в количественном отношении 0.82:1. При дальнейшем кипении дистиллята он обогащается компонентом В. Когда последняя капля конденсируется, состав фазы становится таким же, как был вначале.

Упражнение 8.3. Повторите рассуждения, взяв за начальную точку $x_B = 0.4$, $T = 298$ К.

8.6. Фазовые диаграммы жидкость–твердое вещество

Фазовые диаграммы температура–состав широко используются при разработке многих технологических процессов, в частности для получения полупроводниковых материалов и жидкокристаллических дисплеев (см. дополнения 8.1 и 8.2). В этом разделе рассматриваются системы, в которых твердые и жидкие фазы могут одновременно присутствовать при температурах ниже температуры кипения.

Рассмотрим двухкомпонентную жидкость состава a_1 (рис. 8.29). Изменения, которые она претерпевает при охлаждении, можно представить следующим образом.

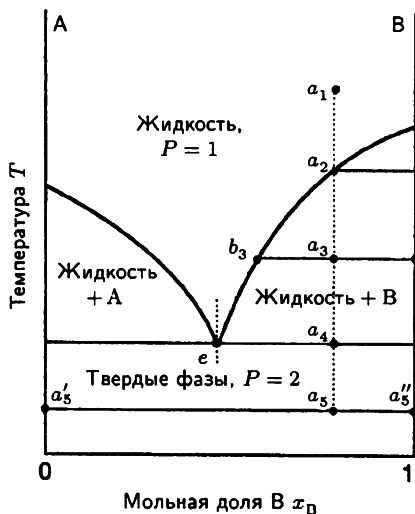
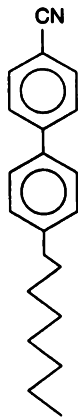


Рис. 8.29. Диаграмма температура–состав системы, образованной двумя компонентами, полностью растворимыми в жидком и нерастворимыми в твердом состояниях. Обратите внимание на сходство с рис. 8.27. Проходящая через e изоплета соответствует эвтектическому составу, т. е. смеси компонентов с наименьшей температурой плавления.

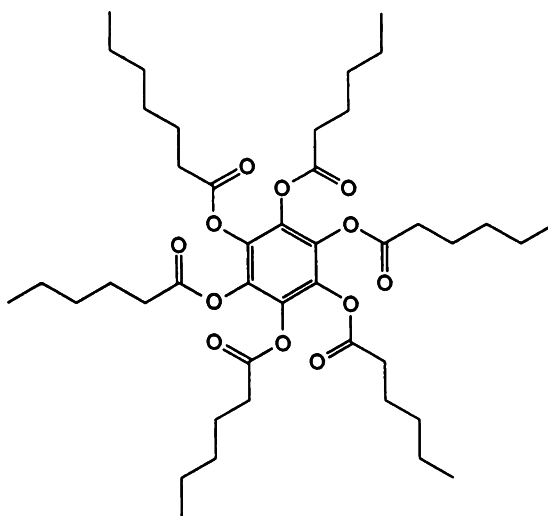
- (1) $a_1 \rightarrow a_2$. Фигуративная точка перемещается в двухфазную область, обозначенную «Жидкость + В». Чистое твердое вещество В начинает выделяться из раствора, который в результате обогащается веществом А.
- (2) $a_2 \rightarrow a_3$. Увеличивается количество твердой фазы, равновесной с жидкостью; соотношение их количеств определяется правилом рычага. На данной стадии содержание обеих фаз в смеси приблизительно одинаково. Образовавшаяся жидкость по сравнению с исходным состоянием обогащена компонентом А (ее состав задается точкой b_3), так как некоторая часть В выделилась из раствора.
- (3) $a_3 \rightarrow a_4$. В результате такого перемещения фигуративной точки жидкости становится меньше, чем в точке a_3 , и состав ее изменяется до e . Эта жидкость кристаллизуется с образованием двухфазной смеси чистых В и А.

Дополнение 8.1. Жидкие кристаллы

Мезофазой называют состояние, промежуточное между твердой и жидкой фазами. Мезофазы играют важную роль в биологии; подобные структуры реализуются в липидных бислоях и везикулярных системах. Мезофаза может образовываться в тех случаях, когда молекулы обладают сильно выраженной анизотропной структурой, например, если они длинные, но неразветвленные (Д1) или дискообразные (Д2). При плавлении подобных твердых веществ сохраняются некоторые признаки дальнего порядка, наличие которого определяет кристаллическое состояние; в этом случае образующую фазу можно рассматривать как *жидкий кристалл*. В таком состоянии у вещества имеется подобие дальнего порядка по меньшей мере в одном направлении и позиционное или ориентационное упорядочение — в другом.



Д1



Д2

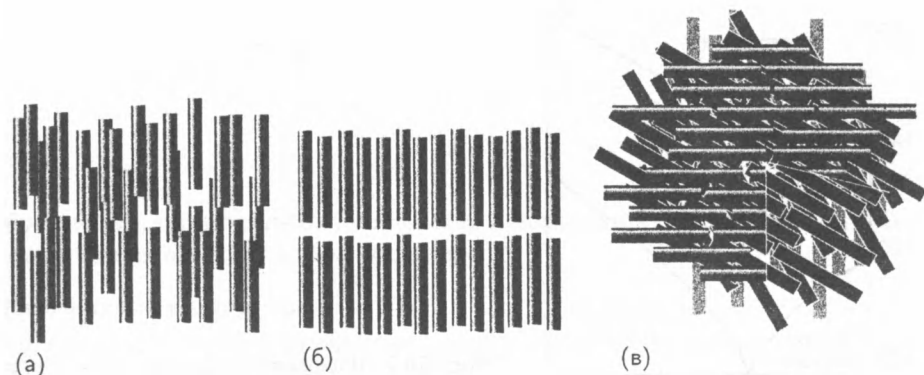


Рис. Д8.1. Расположение молекул в (а) нематической фазе, (б) смектической фазе, (в) холестерической фазе жидких кристаллов. В случае холестерической фазы наложение слоев приводит к спиральной упаковке молекул

К *термотропным* жидким кристаллам относятся вещества, претерпевающие переход в жидкокристаллическое состояние при изменении температуры. *Литотропные* жидкие кристаллы переходят в жидкокристаллическое состояние при изменении состава образца.

В зависимости от типа остаточного дальнего упорядочения образуются различные фазы. Если молекулы располагаются в последовательных слоях (рис. Д8.1б), то говорят о *смектической фазе* (от греческого слова, означающего «мыльный»). Существуют вещества (к ним относятся и некоторые смектические кристаллы), которые при повышении температуры теряют слоистую структуру, но сохраняют параллельную ориентацию молекул; такие мезофазы называются *нематическими фазами* (от греческого слова, означающего «нить», которое характеризует наблюдаемую дефектную структуру). В *холестерической фазе* (от греческого слова, означающего «твердая желчь») молекулы расположены в слоях под некоторым углом, величина которого немного изменяется от слоя к слою. В результате образуется спиральная структура, шаг которой зависит от температуры. Благодаря этому видимый свет дифрагирует на холестерических кристаллах, а их окраска изменяется с температурой. Наличие ярко выраженной анизотропии у нематических жидких кристаллов и их чувствительность к электрическим полям являются основой использования этих веществ в жидкокристаллических дисплеях (ЖКД).

В ЖКД, основанных на твист-эффекте, нематический жидкий кристалл помещают между двумя подложками, находящимися на расстоянии 10 мкм друг от друга. Внутренняя поверхность каждой платы покрывается прозрачным проводящим материалом, например смешанным оксидом индия и олова. Поверхности подложек обработаны таким образом, чтобы противоположные поверхности жидкого кристалла были взаимно ортогональны (т. е. весь кристалл закручен на 90°). (В некоторых случаях создают твист-структуры, закрученные на 270° .) Такую систему помещают между поляризующими фильтрами.

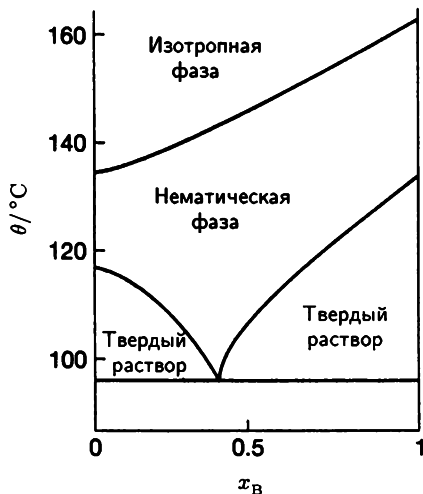


Рис. Д8.2. Фазовая диаграмма ($p = 1$ атм) бинарной системы, образованной двумя жидкокристаллическими веществами: 4,4-диметоксиазоксибензолом (А) и 4,4-диэтоксиазоксибензолом (В).

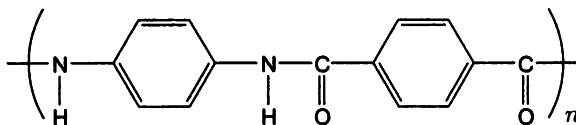
Падающий свет проходит через наружный поляризатор; затем его плоскость поляризации вращается по мере прохождения света через закрученный нематический кристалл и, в зависимости от положения второго поляризатора, выходит наружу. Если к такой ячейке приложить разность потенциалов, спиральная структура нарушается, плоскость поляризации не вращается и световой луч блокируется вторым поляризатором.

Хотя получено много жидкокристаллических материалов, есть определенные проблемы в достижении технологически приемлемого интервала температур, в котором существует мезофаза. Эти трудности можно преодолеть, если использовать не чистые фазы, а смеси. Такую возможность проясняет фазовая диаграмма, изображенная на рис. Д8.2. Как видно, мезофаза устойчива в более широком интервале температур, чем индивидуальные жидкие кристаллы.

Вопросы для обсуждения

1. Дискообразные молекулы (см. Д2) могут образовывать *дискотические* жидкокристаллические мезофазы, структура которых напоминает колонны, образованные ароматическими кольцами, расположенными очень близко друг к другу (на расстоянии менее 0.5 нм). Было высказано предположение, что такие жидкие кристаллы можно использовать в качестве молекулярных проводов, в которых электроны перемещаются вдоль таких колонн. Объясните, справедливо ли такое предположение.

2. Некоторые полимеры могут образовывать жидкокристаллические мезофазы с необычными физическими свойствами. Например, жидкокристаллический полимер кевлар (Д3) является очень прочным материалом, что позволяет использовать его для изготовления бронежилетов. К тому же этот материал устойчив до 600 К. Какие молекулярные взаимодействия ответственны за



ДЗ

образование, термическую стабильность и механическую прочность жидкокристаллических мезофаз в этом полимере?

Дополнительная литература

- P. J. Collings and M. Hird. *Introduction to liquid crystals: chemistry and physics*. Taylor & Francis. London (1997).
- J. D. Lister and R. Shashidhar. Structure of liquid crystals. In *Encyclopedia of applied physics* (ed. G. L. Trigg), 8, 515. VCH, New York (1994).

а) Эвтектики

Изоплета, проходящая через точку e на рис. 8.29, соответствует **эвтектическому составу** — смеси с самой низкой температурой плавления (это название по-гречески означает «легко плавящийся»). Жидкость эвтектического состава затвердевает при единственной температуре без предварительного выделения твердого А или В. Твердая фаза эвтектического состава плавится без изменений состава; при этом эвтектика расположена ниже остальных точек линии ликвидуса системы. При охлаждении расплавов, составы которых расположены справа от точки e , затвердевает компонент В, слева — компонент А: только эвтектическая смесь (не считая чистых А и В) затвердевает при строго определенной температуре ($F' = 0$ при $C = 2$ и $P = 3$) без постепенного выделения того или иного компонента из жидкой фазы.

Одной из технологически важных эвтектических смесей является припой, плавящийся при 183°C . Припой представляет собой сплав 67 мас. % олова и 33 мас. % свинца. Эвтектика, образующаяся при смешении 23 мас. % хлорида натрия NaCl и 77 мас. % воды H_2O , плавится при -21.1°C . Если соль добавляют ко льду в изотермических условиях (например, посыпая ею обледеневшие дороги), то смесь плавится при температуре выше -21.1°C (достигается эвтектический состав). Если же соль добавить ко льду в адиабатических условиях (например, засыпав ее в дьюар со льдом), то лед тоже будет плавиться, но за счет теплоты, которую он отбирает от остальной смеси. Температура системы понизится и, если добавлено достаточное количество соли, охлаждение будет продолжаться до эвтектической температуры. Эвтектики образуются в подавляющем большинстве бинарных металлических систем; этот процесс играет важную роль в формировании микроструктуры твердых материалов. Хотя твердая эвтектика представляет собой двухфазную систему, при ее кристаллизации образуется практически гомогенная смесь микрокристаллов. Две микрокристаллические фазы можно различить под микроскопом или с помощью методов структурного анализа, например рентгенофазового анализа.

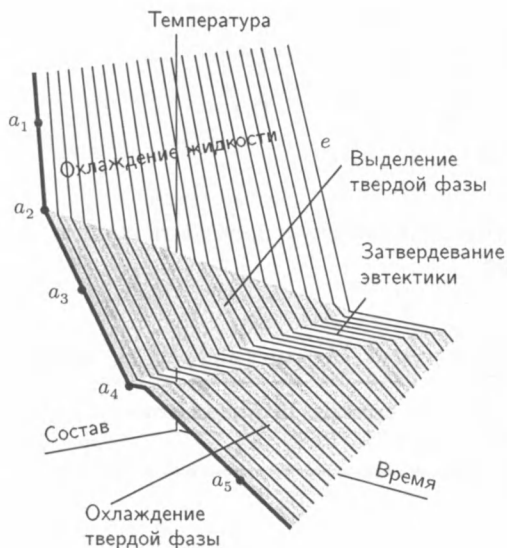


Рис. 8.30. Кривые охлаждения для системы, представленной на рис. 8.29. При движении по изоплети a скорость охлаждения замедляется в точке a_2 , так как из раствора выделяется твердый компонент В. В точке a_4 начинается плато, которое соответствует затвердеванию эвтектики. Протяженность этого плато максимальна для эвтектической изоплети e и уменьшается снова при увеличении содержания компонента А в системе. Кривые охлаждения используются при построении фазовой диаграммы.

Для определения положения эвтектических точек на фазовой диаграмме успешно используется метод термического анализа. Чтобы понять, как он работает, рассмотрим изменение скорости охлаждения образца при движении фигуративной точки вдоль изоплети, проходящей через a_1 на рис. 8.29. Жидкость равномерно охлаждается до точки a_2 , в которой начинает выделяться компонент В (рис. 8.30). Скорость охлаждения уменьшается, так как затвердевание В представляет собой экзотермический процесс, в результате которого охлаждение замедляется. Когда оставшаяся жидкость достигает эвтектического состава, температура перестает изменяться ($F' = 0$) вплоть до затвердевания всего образца: этот участок постоянной температуры называют **эвтектической остановкой**. Если жидкость изначально имеет эвтектический состав e , то она охлаждается с постоянной скоростью до температуры затвердевания эвтектики, а затем на кривой охлаждения появляется продолжительное плато, пока не затвердеет весь образец (аналогично замерзанию чистой жидкости).

Наблюдение за ходом кривых охлаждения при различных составах системы дает возможность представить структуру фазовой диаграммы. Положение фазовой границы твердое вещество–жидкость определяется точками, в которых скорость охлаждения изменяется. По максимальному эвтектическому плато можно определить состав и температуру плавления эвтектики.

б) Системы с образованием химических соединений

Многие бинарные смеси реагируют с образованием соединений. Среди практически значимых систем такого рода можно выделить полупроводники III/V, например систему галлий–мышьяк, в которой образуется соединение GaAs. Хотя присутствуют три составляющих, система является двухкомпонентной, так как GaAs образуется по реакции $\text{Ga} + \text{As} \rightleftharpoons \text{GaAs}$. В этом разделе

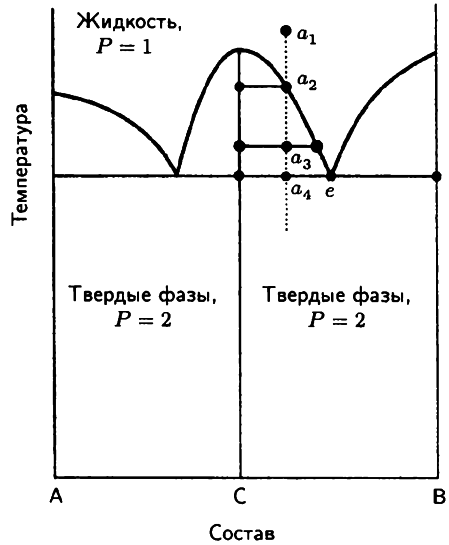


Рис. 8.31. Фазовая диаграмма системы, в которой А и В реагируют с образованием соединения $C = AB$. Эту диаграмму можно рассматривать как совокупность двух диаграмм, изображенных на рис. 8.29. Составляющее С — истинное соединение, а не эквимольная смесь компонентов.

рассматриваются некоторые особенности фазовых диаграмм подобных систем в предположении, что соединение С образует эвтектические смеси с компонентами А и В (рис. 8.31).

Смесь, приготовленная из А и избыточного количества В, состоит из С и непрореагировавшего В; ее можно рассматривать как квазибинарную систему. Предположим, что в этой системе образуется эвтектика. Основное отличие фазовой диаграммы такой системы от простой диаграммы с эвтектикой, изображенной на рис. 8.29, заключается в том, что вся фазовая диаграмма уместится в интервале составов между эквимольной смесью А и В ($x_B = 0.5$, обозначена буквой С на рис. 8.31) и чистым В. Любую информацию, получаемую из такой диаграммы, можно интерпретировать по аналогии с рис. 8.29. Твердая фаза, выделяющаяся при охлаждении по изоплете a , представляет собой соединение С. При температурах ниже a_4 в равновесии находятся две твердые фазы — С и В.

в) Инконгруэнтное плавление

В некоторых случаях соединение С неустойчиво в жидком состоянии. В качестве примера можно привести сплав Na_2K , который существует только как твердое вещество (рис. 8.32). Посмотрим, что будет происходить при охлаждении жидкости состава a_1 :

- (1) $a_1 \rightarrow a_2$: до достижения точки a_2 существует расплав;
- (2) $a_2 \rightarrow$ область ниже a_2 : выделяется некоторое количество первичного твердого раствора на основе Na, оставшийся расплав обогащается K;
- (3) $a_3 \rightarrow$ область ниже a_3 : образец полностью затвердел, он состоит из твердого раствора на основе Na и твердого Na_2K .

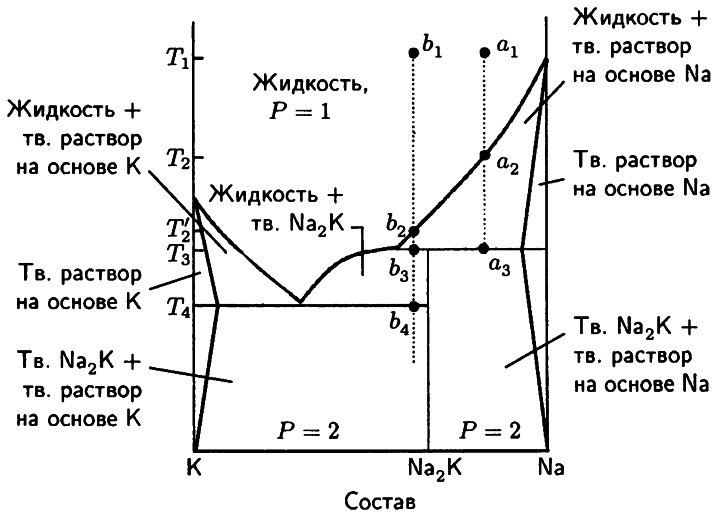


Рис. 8.32. Фазовая диаграмма реальной системы (натрий–калий), аналогичная изображенной на рис. 8.31, но с двумя отличиями. Во-первых, образуется соединение Na_2K с общей формулой A_2B , а не AB ; во-вторых, это соединение существует только в твердом состоянии, т. е. распадается по достижении температуры плавления. Распад соединения в его точке плавления — пример инконгруэнтного плавления.

Теперь рассмотрим изоплету, проходящую через точку b_1 :

- (1) $b_1 \rightarrow b_2$: никаких изменений не происходит, пока не достигнута фазовая граница (точка b_2); при дальнейшем понижении температуры начинает выделяться первичный твердый раствор на основе Na ;
- (2) $b_2 \rightarrow b_3$: продолжается выделение твердого раствора, но в точке b_3 происходит химическая реакция, приводящая к образованию Na_2K .

На этой стадии процесса расплав Na/K находится в равновесии с небольшим количеством твердого Na_2K .

- (3) $b_3 \rightarrow b_4$: при дальнейшем охлаждении увеличивается количество твердого соединения, пока в точке b_4 жидкость не достигнет эвтектического состава. При последующем затвердевании образуется двухфазная смесь из первичного твердого раствора на основе K и Na_2K .

Если нагревать твердый образец этого состава, то последовательность событий будет обратная. В жидком состоянии Na_2K не образуется ни при каких условиях, поскольку как жидкость это соединение нестабильно. Такое поведение является примером **инконгруэнтного плавления**, когда само соединение не образует жидкой фазы, а распадается при плавлении на два компонента, т. е. состав жидкости не совпадает с составом твердого химического соединения, из которого эта жидкость образовалась.

Дополнение 8.2. Сверхчистые вещества и контролируемые по составу материалы

Для развития техники необходимы сверхчистые материалы. Так, основу всех современных полупроводниковых приборов составляют почти идеально чистые кремний или германий, содержащие точно контролируемые количества легирующих примесей. Чтобы такие приборы успешно функционировали, количество примесей должно быть меньше 1 млрд^{-1} (одной миллиардной доли (10^{-9}), что соответствует маленькой крупинке соли в 5 т сахара).

В методе **зонной очистки** образец готовят в форме узкого цилиндра. Он нагревается в очень узкой дискообразной зоне, которая перемещается от одного конца образца к другому. По мере продвижения зоны нагрева расплав насыщается примесями. На практике процедуру нагрева и охлаждения повторяют несколько раз, перемещая горячую зону от одного конца образца к другому (рис. Д8.3). В итоге один край цилиндра превращается в приемник примесей: при удалении нагревателя находящийся в этой зоне расплав затвердевает, удерживая загрязнения, и подлежит удалению.

В данном методе используются неравновесные свойства системы. В основе его лежит тот факт, что примеси растворяются в жидкости лучше, чем в твердой фазе, и перемещаются вместе с расплавом при многократном прохождении горячей зоны от одного конца образца к другому. Изображенная на рис. Д8.4 фазовая диаграмма помогает объяснить происходящие при этом процессы. Рассмотрим фигуративную точку жидкости (которая представляет зону

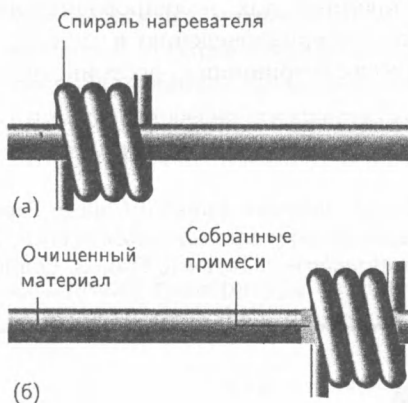


Рис. Д8.3. Схема зонной плавки. (а) Первоначально примеси равномерно распределены по длине образца. (б) После того как зона расплава переместится вдоль цилиндра, примеси сконцентрируются у правого конца. На практике циклы зонной плавки повторяют, несколько раз проходя образец слева направо.

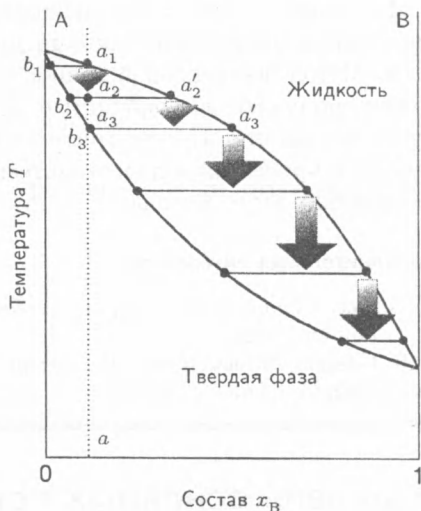


Рис. Д8.4. Бинарная диаграмма температура-состав, используемая при обсуждении механизма зонной плавки (см. объяснения в тексте).

расплава), расположенную на изоплете a_1 , и попробуем охладить расплав так, чтобы весь образец не достиг состояния равновесия. Если температура снизится до a_2 , выделится твердая фаза состава b_2 , а состав оставшейся жидкости (переместившаяся зона нагрева) будет соответствовать a'_2 . Охлаждение этой жидкости по изоплете, проходящей через a'_2 , приведет к выделению твердой фазы состава b_3 , а оставшийся расплав обогатится вторым компонентом (a'_3). Этот процесс будет продолжаться до тех пор, пока последняя капля жидкости не превратится в твердое вещество, сильно загрязненное компонентом В. Многочисленные повседневные наблюдения подтверждают, что загрязненные жидкости замерзают именно таким образом. Например, кубик льда прозрачен вблизи поверхности, но замутнен в глубине: вода, используемая для получения льда, содержит растворенный воздух; замерзание начинается с поверхности, так что воздух накапливается в отступающей жидкости. Он не может выйти наружу, поэтому по окончании процесса замерзания воздух сохраняется в виде мельчайших пузырьков, похожих на туман.

Разновидностью метода зонной плавки является **зонное выравнивание**. Оно используется для введения в образец контролируемых количеств примеси (например, индия в германий). Образец, обогащенный легирующей добавкой, помещают в верхней части легируемого образца и проводят плавку. Горячую зону многократно перемещают из одного конца образца в другой и обратно, чтобы достичь равномерного распределения примеси.

Вопросы для обсуждения

1. Используя фазовую диаграмму, подобную изображенной на рис. Д8.4, предложите описание механизма зонного выравнивания.
2. Метод бестигельной зонной плавки, аналогичный зонной очистке, позволяет получать высокочистые образцы кремния для полупроводниковой промышленности. Просмотрите учебники по материаловедению и металлургическим процессам и подготовьтесь к дискуссии о принципах, достоинствах и недостатках этого метода.

Дополнительная литература

- H.-G. Lee. *Chemical thermodynamics for metals and materials*. Imperial College Press. London (1999).
- D. R. Gaskell. *Introduction to the thermodynamics of materials*. Taylor & Francis. London (1995).

Перечень основных понятий

Фазы, компоненты и степени свободы

8.1 Определения

- фаза — состояние вещества, однородного не только по химическому составу, но и по физическому состоянию
- составляющее вещество — химическая частица (ион или молекула)

- компонент — химически независимое составляющее системы
- вариантность — число интенсивных переменных, которые можно изменять независимо, не нарушая числа равновесно сосуществующих фаз
- степень свободы — синоним вариантности
- бивариантная система — система с двумя степенями свободы

8.2 Правило фаз

- правило фаз: $F = C - P + 2$
- применение правила фаз к однокомпонентным системам
- термический анализ — метод исследования фазовых превращений, основанный на изменении энтальпии при фазовых переходах первого рода
- дифференциальная сканирующая калориметрия — метод, используемый для термического анализа
- алмазная «наковальня» — прибор для измерения при высоком давлении

Двухкомпонентные системы

8.3 Диаграммы давления пара

- давление пара смеси летучих компонентов $p = p_B^* + (p_A^* - p_B^*)x_A$
- состав пара $y_A = \frac{x_A p_A^*}{p_B + (p_A^* - p_B^*)x_A}$, $y_B = 1 - y_A$
- полное давление пара смеси $p = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*)y_A}$
- брутто-состав и интерпретация фазовых диаграмм
- изоплета — линия постоянного состава
- коннода — линия, соединяющая две фигуративные точки, отвечающие составам равновесно сосуществующих фаз
- правило рычага: $n_\alpha l_\alpha = n_\beta l_\beta$

8.4 Диаграммы температура–состав

- диаграмма температура–состав — фазовая диаграмма, линии которой указывают составы фаз, находящихся в равновесии при различных температурах
- простая дистилляция — процесс, в котором пар отводится и конденсируется
- фракционная перегонка — процесс, в котором неоднократно повторяются циклы испарения и конденсации
- число теоретических тарелок — число стадий испарения и конденсации, необходимых для получения конденсата заданного состава из данного дистиллята
- азеотроп — смесь, кипящая без изменения состава
- поведение несмешивающихся жидкостей

8.5 Фазовые диаграммы жидкость–жидкость

- ограниченно смешивающиеся жидкости — жидкости, которые не смешиваются в любых пропорциях при любых температурах
- разделение фаз и интерпретация диаграмм жидкость–жидкость
- верхняя критическая температура расслаивания — максимальная температура, выше которой компоненты обладают неограниченной растворимостью
- нижняя критическая температура расслаивания — минимальная температура, ниже которой компоненты обладают неограниченной растворимостью, а выше которой образуется двухфазная смесь
- интерпретация дистилляции ограниченно растворимых жидкостей с помощью фазовых диаграмм

8.6 Фазовые диаграммы жидкость–твердое вещество

- интерпретация фазовых диаграмм жидкость–твердое вещество
- эвтектический состав — смесь, имеющая наименьшую температуру плавления; эвтектическая жидкость замерзает без изменения состава
- эвтектическая остановка — уменьшение скорости тепловыделения при кристаллизации эвтектики
- образование соединений и внешний вид фазовых диаграмм
- инконгруэнтное плавление — распад соединения до достижения температуры плавления

Дополнительная литература

Статьи общего характера

- J. S. Alper, The Gibbs phase rule revisited: interrelationships between components and phases. *J. Chem. Educ.* **76**, 1567 (1999).
- R. Battino, The critical point and the number of degrees of freedom. *J. Chem. Educ.* **68**, 276 (1991).
- W. B. Daniels, High-pressure techniques. In *Encyclopedia of applied physics* (ed. G. L. Trigg), **7**, 495. VCH, New York (1995).
- A. Jayaraman, The diamond-anvil high-pressure cell. *Scientific American* **250**(4), 42 (1984).
- N. K. Kildahl, Journey around a phase diagram. *J. Chem. Educ.* **71**, 1052 (1994).
- J. Kochansky, Liquid systems with more than two immiscible phases. *J. Chem. Educ.* **68**, 655 (1991).
- A. D. Pelton, Phase equilibria. In *Encyclopedia of applied physics* (ed. G. L. Trigg), **13**, 297. VCH, New York (1995).
- R. M. Rosenberg, Description of regions in two-component phase diagrams. *J. Chem. Educ.* **76**, 2223 (1999).
- R. J. Stead and K. Stead, Phase diagrams for ternary liquid systems. *J. Chem. Educ.* **67**, 385 (1990).
- M. Zhao, Z. Wang, and L. Xiao, Determining the number of independent components by Brinkley's method. *J. Chem. Educ.* **69**, 539 (1992).
- J. Zhou, W. S. W. Ho, and N. N. Li, Separation processes. In *Encyclopedia of applied physics* (ed. G. L. Trigg), **17**, 599. VCH, New York (1996).

Учебники и справочные издания

- A. Alper, *Phase diagrams*, Vols. 1, 2, and 3. Academic Press, New York (1970).
- W. D. Callister. Jr., *Materials science and engineering, an introduction*. Wiley, New York (2000).
- M. Hillert. *Phase equilibria, phase diagrams and phase transformations: a thermodynamic basis*. Cambridge University Press (1998).
- A. Reisman, *Phase equilibria*. Academic Press, New York (1970).
- S. I. Sandler (ed.), *Models for thermodynamic and phase equilibria*. Marcel Dekker, New York (1994).
- S. I. Sandler, *Chemical and engineering thermodynamics*. Wiley, New York (1998).
- M. A. White. *Properties of materials*. Oxford University Press, Oxford (1999).
- J. Wisniak, *Phase diagrams: A literature source book*. Elsevier, Amsterdam (1981–86).

Упражнения

Вопросы

- 8.1а** Дайте определение следующих понятий: фаза, составляющее вещество, компонент, степень свободы.
- 8.1б** Какие факторы влияют на число теоретических тарелок, необходимых для достижения заданной степени разделения при фракционной дистилляции?
- 8.2а** Нарисуйте фазовые диаграммы двух систем, описанных ниже. Отметьте области и линии на диаграммах, укажите, какие вещества (возможно, соединения или азеотропы) присутствуют в системе и являются ли они твердыми, жидкими или газообразными. (а) Однокомпонентная система, диаграмма давление–состав, плотность жидкости выше, чем плотность твердой фазы. (б) Двухкомпонентная система, диаграмма температура–состав, область ликвидуса и солидуса; в системе образуется одно конгруэнтно плавящееся соединение АВ, взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии пренебрежимо мала.
- 8.2б** Нарисуйте фазовые диаграммы двух систем, описанных ниже. Отметьте области и линии на диаграммах, укажите, какие вещества (возможно, соединения или азеотропы) присутствуют в системе и являются ли они твердыми, жидкими или газообразными. (а) Двухкомпонентная система, диаграмма температура–состав, область ликвидуса и солидуса, в системе образуется одно инконгруэнтно плавящееся соединения состава АВ₂, взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии пренебрежимо мала. (б) Двухкомпонентная система, диаграмма температура–состав, равновесие жидкость–пар; в системе образуется азеотроп при $x_B = 0.333$; во всей области составов компоненты полностью взаимно растворимы.
- 8.3а** Обозначьте области на фазовой диаграмме, изображенной на рис. 8.33. Укажите, какие вещества (если речь идет о соединении, напишите его формулу) сосуществуют в каждой области. Для каждого вещества в каждой из областей отметьте агрегатное состояния (твердое вещество, жидкость или газ).
- 8.3б** Обозначьте области на фазовой диаграмме, изображенной на рис. 8.34. Укажите, какие вещества (если речь идет о соединении, напишите его формулу) сосуществуют в каждой области. Для каждого вещества в каждой из областей отметьте агрегатное состояния (твердое, жидкость или газ).

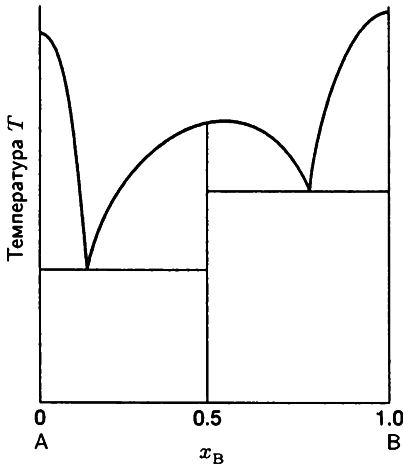


Рис. 8.33.

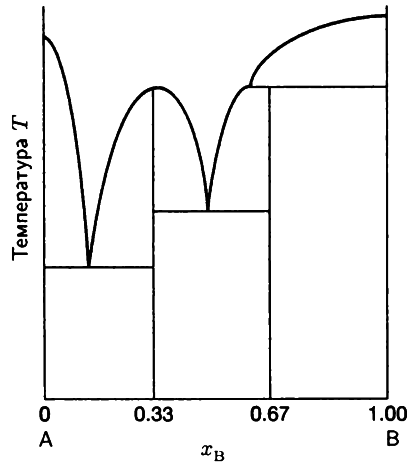


Рис. 8.34.

Задачи

- 8.4а При 90°C давление пара метилбензола составляет 400 мм рт. ст., а 1,2-диметилбензола — 150 мм рт. ст. Рассчитайте состав жидкости, кипящей при 90°C и давлении 0.50 атм. Определите состав образующегося пара.
- 8.4б При 90°C давление пара 1,2-диметилбензола равно 20 кПа, а 1,3-диметилбензола — 18 кПа. Рассчитайте состав жидкости, кипящей при 90°C и давлении 19 кПа. Определите состав образующегося пара.
- 8.5а Давление пара чистого жидкого вещества А при 300 К равно 575 мм рт. ст., а чистого жидкого В — 390 мм рт. ст. Эти два вещества образуют идеальные растворы в жидком и газообразном состояниях. Рассчитайте полное давление пара и состав жидкости, если мольная доля А в паре составляет 0.350.
- 8.5б Давление пара чистого жидкого вещества А при 293 К равно 68.8 кПа, а чистого жидкого В — 82.1 кПа. Эти два вещества образуют идеальные растворы в жидком и газообразном состояниях. Рассчитайте полное давление пара и состав жидкости, если мольная доля А в паре составляет 0.612.
- 8.6а Было найдено, что температура кипения бинарного раствора А и В при $x_A = 0.6589$ равна 88°C . При этой температуре давления пара чистых А и В равны 957.0 и 379.5 мм рт. ст. соответственно. (а) Является ли этот раствор идеальным? (б) Определите первоначальный состав пара над раствором.
- 8.6б Было найдено, что температура кипения бинарного раствора А и В при $x_A = 0.4217$ равна 96°C . При этой температуре давления пара чистых А и В равны 110.1 и 94.93 кПа соответственно. (а) Является ли этот раствор идеальным? (б) Определите первоначальный состав пара над раствором.
- 8.7а Дибромэтен (DE, $p_{DE}^* = 172$ мм рт. ст. при 358 К) и дибромпропен (DP, $p_{DP}^* = 128$ мм рт. ст. при 358 К) образуют практически идеальный раствор. Пусть $z_{DE} = 0.60$. Определите (а) $p_{\text{полн}}$, если система представляет собой конденсированную фазу, (б) состав пара, когда система все еще почти полностью находится в жидком состоянии.

8.76 Бензол и толуол образуют практически идеальный раствор. При 20°C давления пара бензола и толуола равны 74 и 22 мм рт. ст. соответственно. Раствор закипает, если внешнее давление становится ниже давления пара. Рассчитайте (а) давление, при котором начнется кипение раствора, (б) содержание каждого компонента в паре, (в) давление пара, когда останется всего несколько капель жидкости. Примите, что скорость испарения достаточно мала, чтобы температура 20°C поддерживалась постоянной.

8.8a Для смеси октана (О) и метилбензола (М) при 760 мм рт. ст. были получены следующие данные по температурам и равновесным составам жидких и газообразных растворов (x — мольная доля компонента в жидкости, y — мольная доля компонента в паре):

$\theta/^\circ\text{C}$	110.9	112.0	114.0	115.8	117.3	119.0	121.1	123.0
x_M	0.908	0.795	0.615	0.527	0.408	0.300	0.203	0.097
y_M	0.923	0.836	0.698	0.624	0.527	0.410	0.297	0.164

Температуры кипения М и О равны 110.6 и 125.6°C соответственно. Постройте диаграмму температура–состав для этой смеси. Определите состав пара, равновесного с жидкостью состава (а) $x_M = 0.250$ и (б) $x_O = 0.250$.

8.86 Для смеси жидких веществ А и В при 1.00 атм были получены следующие данные по температурам и равновесным составам жидких (x) и газообразных (y) растворов:

$\theta/^\circ\text{C}$	125	130	135	140	145	150
x_A	0.91	0.65	0.45	0.30	0.18	0.098
y_A	0.99	0.91	0.77	0.61	0.45	0.25

Температуры кипения А и В равны 124 и 155°C соответственно. Постройте диаграмму температура–состав для этой смеси. Определите состав пара, равновесного с жидкостью состава (а) $x_A = 0.50$ и (б) $x_B = 0.33$.

8.9a Найдите число компонентов в следующих системах: (а) раствор NaH_2PO_4 в воде, равновесный с водяным паром без учета диссоциации соли, (б) то же самое, но с учетом диссоциации соли.

8.96 Определите число компонентов в системе, если AlCl_3 растворяется в воде и при этом происходит гидролиз и образование осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$.

8.10a Голубые кристаллы $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ выделяют при нагревании кристаллизационную воду. Сколько фаз и компонентов присутствует в сосуде, который до этого был пустым?

8.106 Хлорид аммония NH_4Cl разлагается при нагревании. (а) Сколько компонентов и фаз присутствует при нагревании соли в сосуде, который до этого был пустым? (б) Теперь предположите, что в сосуд добавили некоторое количество аммиака. Сколько компонентов и фаз присутствует в этом случае?

8.11a В закрытом сосуде находятся в равновесии насыщенный раствор Na_2SO_4 с избытком твердой фазы и его пар. (а) Сколько фаз и компонентов присутствует при этом? Какова вариантность (число степеней свободы) системы? Определите независимые составляющие.

8.116 Предположим, что раствор, о котором шла речь в предыдущей задаче, не является насыщенным. (а) Сколько фаз и компонентов присутствует в нем? Какова вариантность (число степеней свободы) системы? Определите независимые составляющие.

8.12a Метилэтиловый эфир (А) и диборан B_2H_6 (В) образуют соединение, плавящееся конгруэнтно при 133 К. В системе образуются две эвтектики, одна

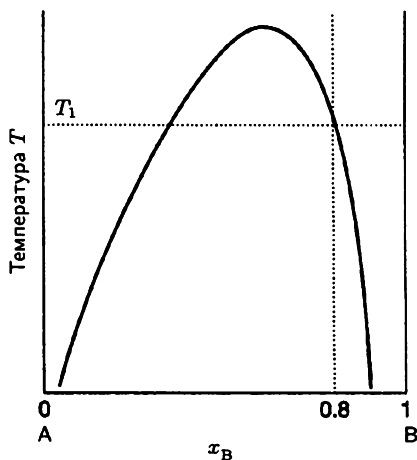


Рис. 8.35.

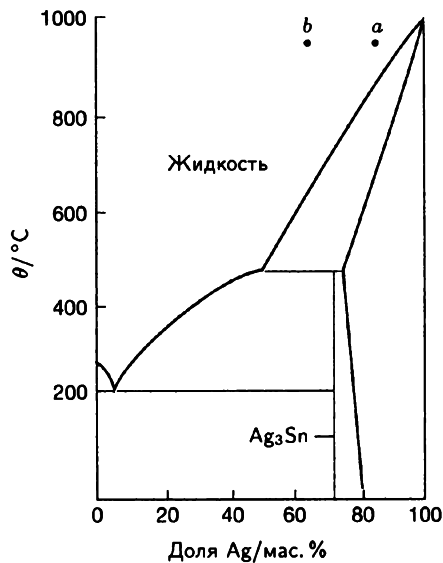


Рис. 8.36.

при 25 мол. % В и 123 К, а другая — при 90 мол. % В и 104 К. Температуры плавления чистых А и В равны 131 и 110 К соответственно. Изобразите фазовую диаграмму этой системы, считая, что растворимость компонентов в твердом состоянии пренебрежимо мала.

- 8.126** Изобразите фазовую диаграмму системы $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{H}_4$, если известно, что эти вещества не образуют соединений, NH_3 замерзает при -78°C , N_2H_4 — при $+2^\circ\text{C}$, в системе образуется одна эвтектика, которая плавится при -80°C , и ее состав соответствует мольной доле N_2H_4 , равной 0.07.
- 8.13a** На рис. 8.35 изображена фазовая диаграмма системы с ограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии. В качестве компонентов можно выбрать, например, воду (А) и 2-метил-1-пропанол (В). Опишите, что будет происходить при нагревании смеси состава $x_B = 0.8$. На каждой стадии процесса укажите число, состав и относительные количества присутствующих фаз.
- 8.136** На рис. 8.36 изображена фазовая диаграмма системы серебро-олово. Обозначьте области диаграммы и опишите, что будет происходить при охлаждении до 200 К расплавов составов *a* и *b*.
- 8.14a** Укажите на фазовой диаграмме, изображенной на рис. 8.37, особенности в ходе линий фазового равновесия, которые свидетельствуют об инконгруэнтном характере плавления. Каков состав эвтектической смеси, и при какой температуре она плавится?
- 8.146** Укажите на фазовой диаграмме, изображенной на рис. 8.38, особенности в поведении линий фазового равновесия, которые свидетельствуют о инконгруэнтном характере плавления. Определите состав эвтектической смеси и температуру, при которой она плавится.
- 8.15a** Изобразите схематично кривые охлаждения вдоль изоплет *a* и *b*, показанных на рис. 8.37.

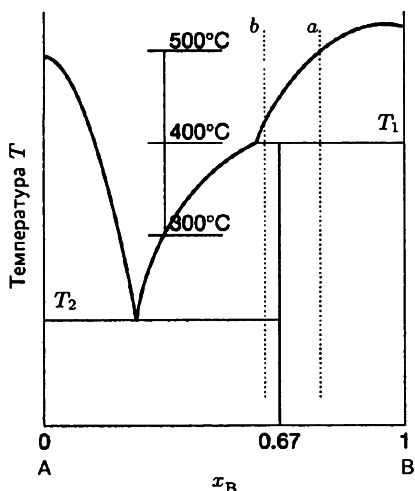


Рис. 8.37.

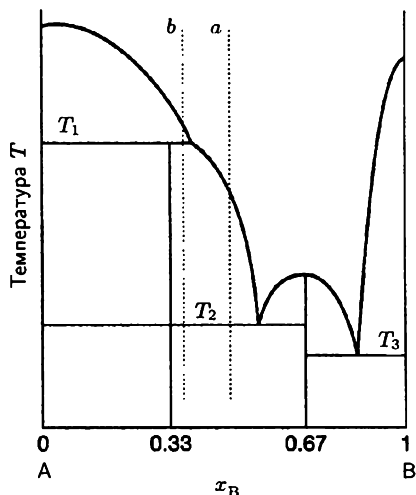


Рис. 8.38.

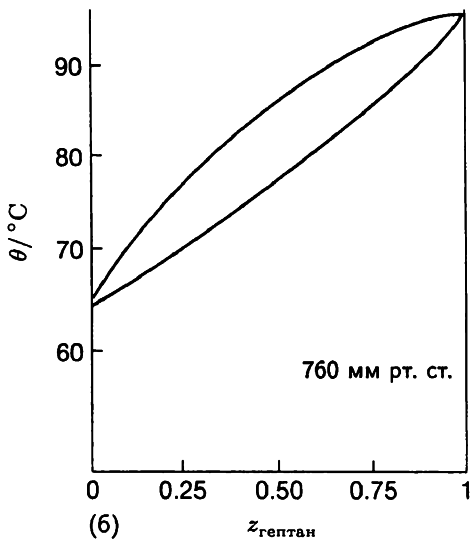
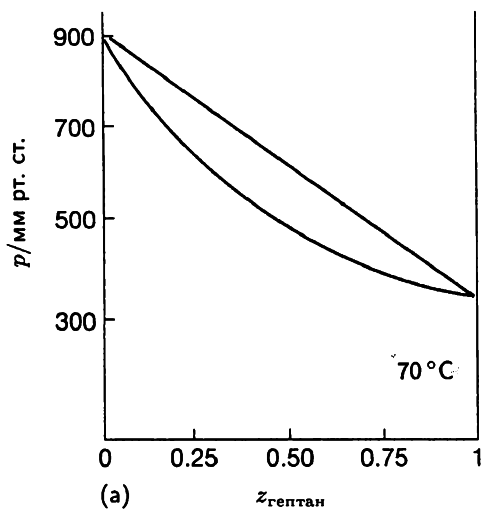


Рис. 8.39.

- 8.156 Изобразите схематично кривые охлаждения вдоль изоплет *a* и *b*, показанных на рис. 8.38.
- 8.16а Используя фазовую диаграмму, изображенную на рис. 8.36, найдите (а) растворимость Ag в Sn при 800 °С, (б) растворимость Ag₃Sn в Ag при 460 °С, (в) растворимость Ag₃Sn в Ag при 300 °С.
- 8.16б Используя фазовую диаграмму, изображенную на рис. 8.37, определите (а) растворимость B в A при 500 °С, (б) растворимость AB₂ в A при 390 °С, (в) растворимость AB₂ в B при 300 °С.

- 8.17a** На рис. 8.39 приведена экспериментально полученная фазовая диаграмма системы гексан–гептан, которая образует практически идеальные растворы. (а) Обозначьте различные области фазовой диаграммы. (б) Оцените давление пара раствора, содержащего по 1 моль гексана и гептана, при 70°C , когда испарение только начинается, (в) когда остается последняя капля жидкости. (г) С помощью рисунка оцените мольную долю гексана в жидкости и в паре при условии (б); (д) сделайте то же самое для случая (в). (е) В каких количествах присутствуют компоненты в жидкой и газовой фазах, если температура равна 85°C , давление 760 мм рт. ст., $z_{\text{гептан}} = 0.40$?
- 8.17б** Тетрафториды урана и циркония плавятся при 1035 и 912°C соответственно. Они образуют непрерывный ряд твердых растворов, минимальная температура плавления которых 765°C приходится на состав $x(\text{ZrF}_4) = 0.77$. При 900°C в равновесии находятся жидкость состава $x(\text{ZrF}_4) = 0.28$ и твердый раствор с $x(\text{ZrF}_4) = 0.14$. При 850°C равновесные составы равны 0.87 и 0.90 соответственно. Изобразите схематично фазовую диаграмму этой системы и определите, какие изменения происходят при медленном охлаждении жидкости состава $x(\text{ZrF}_4) = 0.40$ от 900 до 500°C .
- 8.18a** Метан (температура плавления 91 К) и тетрафторметан (температура плавления 89 К) не образуют твердых растворов, но частично растворимы в жидком состоянии. Верхняя критическая температура расслаивания жидкой смеси равна 94 К при $x(\text{CF}_4) = 0.43$, а эвтетика образуется при 84 К и $x(\text{CF}_4) = 0.88$. При 86 К равновесными становятся не твердый метан и раствор на основе тетрафторметана, а два раствора, богатых метаном и тетрафторметаном. Составы этих растворов: $x(\text{CF}_4) = 0.10$ и $x(\text{CF}_4) = 0.80$. Изобразите схематично фазовую диаграмму указанной системы.
- 8.18б** Опишите изменения фазовых состояний, которые происходят при охлаждении жидкого раствора, содержащего 4.0 моля B_2H_6 (температура плавления 131 К) и 1.0 моль CH_3OCH_3 (температура плавления 135 К), от 140 до 90 К. Эти вещества образуют соединения $(\text{CH}_3)_2\text{OB}_2\text{H}_6$, которое конгруэнтно плавится при 133 К. В системе образуются две эвтектики: одна при $x(\text{B}_2\text{H}_6) = 0.25$ и 123 К, другая — при $x(\text{B}_2\text{H}_6) = 0.90$ и 104 К.
- 8.19a** Используя данные упражнения 8.18б, изобразите схематично кривые охлаждения жидких растворов, в которых $x(\text{B}_2\text{H}_6)$ равна (а) 0.10, (б) 0.30, (в) 0.50, (г) 0.80 и (д) 0.95.
- 8.19б** Используя данные упражнения 8.18a, изобразите схематично кривые охлаждения жидких растворов, в которых $x(\text{CF}_4)$ равна (а) 0.10, (б) 0.30, (в) 0.50, (г) 0.80 и (д) 0.95.
- 8.20a** Гексан и перфторгексан ограниченно растворимы друг в друге ниже 22.70°C . Состав в верхней критической точке расслаивания соответствует $x = 0.355$, где x — мольная доля C_6F_{14} . При 22.0°C два равновесно сосуществующих раствора имеют составы $x = 0.24$ и $x = 0.48$, а при 21.5°C — 0.22 и 0.51. Изобразите схематично фазовую диаграмму этой системы. Опишите фазовые превращения, которые происходят при добавлении перфторгексана к некоторому определенному количеству гексана при (а) 23°C , (б) 22°C .
- 8.20б** Жидкости А и В ограниченно растворимы ниже 52.4°C . Состав в верхней критической точке расслаивания соответствует $x = 0.459$, где x — мольная доля А. При 40.0°C два равновесно сосуществующих раствора имеют составы $x = 0.22$ и $x = 0.60$, а при 42.5°C — 0.24 и 0.48. Изобразите схематично фазовую диаграмму этой системы. Опишите фазовые превращения, которые происходят при добавлении В к некоторому определенному количеству А при (а) 48°C , (б) $52,4^\circ\text{C}$.

Задания¹⁾

Расчетные задачи

- 8.1‡ 1-Бутанол и хлорбензол образуют систему с низкокипящим азеотропом. Мольные доли 1-бутанола в жидкой (x) и паровой (y) фазах при 1.00 атм и различных температурах кипения (H. Artigas, C. Lafuente, P. Cea, F. M. Royo, and J. S. Urieta, *J. Chem. Eng. Data* **42**, 132 (1997)) приведены ниже:

T/K	396.57	393.94	391.60	390.15	389.03	388.66	388.57
x	0.1065	0.1700	0.2646	0.3687	0.5017	0.6091	0.7171
y	0.2859	0.3691	0.4505	0.5138	0.5840	0.6409	0.7070

Чистый хлорбензол кипит при 404.86 К. (а) Постройте с помощью этих данных фазовую диаграмму указанной системы в области, где преобладает хлорбензол. (б) Оцените температуру, при которой закипает раствор с мольной долей 1-бутанола, равной 0.300. (в) Определите составы и относительные количества двух фаз, присутствующих в растворе первоначального состава $x(1\text{-бутанол}) = 0.30$ при нагревании его до 393.94 К.

- 8.2‡ Ан и др. исследовали кривую сосуществования двух жидкостей — N,N-диметилацетамида и гептана (X. An, H. Zhao, F. Fuguo, and W. Shen, *J. Chem. Thermodynamics* **28**, 1221 (1996)). Мольные доли N,N-диметилацетамида на верхней (x_1) и нижней (x_2) границах двухфазной области как функции температуры приведены ниже.

T/K	309.820	309.422	309.031	308.006	306.686
x	0.473	0.400	0.371	0.326	0.293
y	0.529	0.601	0.625	0.657	0.690
T/K	304.553	301.803	299.097	296.000	294.534
x	0.255	0.218	0.193	0.168	0.157
y	0.724	0.758	0.783	0.804	0.814

(а) Постройте фазовую диаграмму. (б) Определите соотношение количеств и состав двух фаз, которые образуются при смешении 0.750 моль N,N-диметилацетамида и 0.250 моль гептана при 296.0 К. До какой температуры следует нагреть смесь, чтобы она стала однофазной?

- 8.3‡ Для смеси азота и кислорода при 100 кПа были получены следующие данные о равновесных составах жидкой и газовой фаз:

T/K	77.3	78	80	82	84	86	88	90.2
$x(O_2)$	0	10	34	54	70	82	92	100
$y(O_2)$	0	2	11	22	35	52	73	100
$p^*(O_2)/\text{мм рт. ст.}$	154	171	225	294	377	479	601	760

Используя эти данные, постройте диаграмму температура–состав и определите, в какой степени она согласуется с диаграммой, которая получается в предположении идеальности образующегося раствора. Для этого рассчитайте коэффициенты активности O_2 для каждого состава.

- 8.4 Фосфор и сера образуют ряд бинарных фаз. Лучше всего изучены соединения P_4S_3 , P_4S_7 и P_4S_{10} , плавящиеся конгруэнтно. Предполагая, что в этой системе существуют только эти три фазы, (а) изобразите схематично фазовую диаграмму системы P–S. Обозначьте все фазовые области, указав сосуществующие фазы. По горизонтальной оси отложите составы x_S и приведите численные

¹⁾ Задания, отмеченные символом ‡, представлены Ч. Трэппом, К. Гюнта и М. Кейди.

значения x_S , соответствующие каждому соединению. Температуры плавления фосфора и серы равны 44 и 119 °С соответственно. (б) Изобразите схематично кривые охлаждения смеси состава $x_S = 0.28$. Учтите, что эвтектический состав соответствует $x_S = 0.2$ и растворимость компонентов в твердом состоянии пренебрежимо мала.

- 8.5 В приведенной ниже таблице даны температуры точек излома и плато на кривых охлаждения двух металлов А и В. Постройте фазовую диаграмму, согласующуюся с полученными данными. Обозначьте области фазовой диаграммы, указав, какие фазы и вещества присутствуют при данных условиях. Приведите вероятные формулы образующихся соединений.

$100x_B$	$\theta_{\text{излом}}/^\circ\text{C}$	$\theta_{\text{плато,1}}/^\circ\text{C}$	$\theta_{\text{плато,2}}/^\circ\text{C}$
0		1100	
10.0	1060	700	
20.0	1000	700	
30.0	940	700	400
40.0	850	700	400
50.0	750	700	400
60.0	670	400	
70.0	550	400	
80.0		400	
90.0	450	400	
100.0		500	

- 8.6 Рассмотрите фазовую диаграмму, приведенную на рис. 8.40 и изображающую равновесие жидкость–твердое вещество в бинарной системе. Обозначьте все области диаграммы, указав, какие составляющие и в каком фазовом состоянии присутствуют в системе. Укажите количество и вид фаз при условиях, соответствующих фигуративным точкам b, d, e, f, g и k . Нарисуйте схематично кривые охлаждения для составов $x_B = 0.16, 0.23, 0.57, 0.67$ и 0.84 .

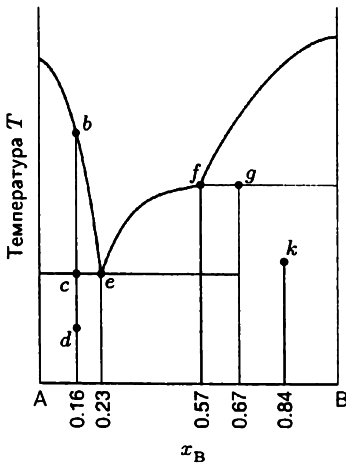


Рис. 8.40.

- 8.7 3-Метилфениламин (МР) растворяли в глицерине и нагревали полученные растворы от комнатной температуры и выше. При температуре θ_1 наблюдалось помутнение смеси, а затем при θ_2 она снова становилась прозрачной. Используя приведенные ниже данные, постройте фазовую диаграмму этой системы и определите верхнюю и нижнюю критические температуры расслаивания.

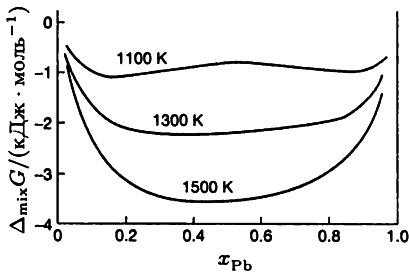


Рис. 8.41.

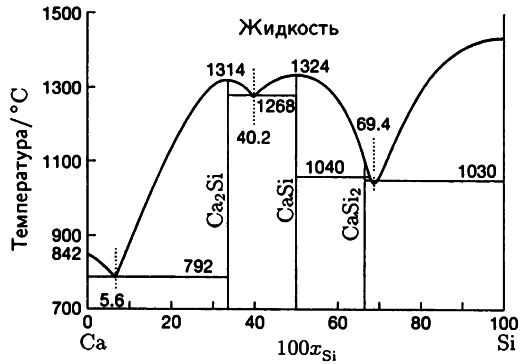


Рис. 8.42.

Мас. %	18	20	40	60	80	85
θ_1 / °C	48	18	8	10	19	25
θ_2 / °C	53	90	120	118	83	53

Мас. % обозначает массовую долю МР в смеси. Определите, что будет происходить при добавлении капли за каплей МР к глицерину при 60 °С. Укажите количество фаз, находящихся в равновесии при каждом составе и их относительные количества.

- 8.8 Изобразите схематично фазовую диаграмму системы Mg–Cu, используя следующую информацию: $\theta_{\text{пл}}(\text{Mg}) = 648$ °С, $\theta_{\text{пл}}(\text{Cu}) = 1085$ °С; в системе образуются два соединения с температурами плавления $\theta_{\text{пл}}(\text{MgCu}_2) = 800$ °С и $\theta_{\text{пл}}(\text{Mg}_2\text{Cu}) = 580$ °С; координаты эвтектических точек: 10 мас. % Mg и 690 °С, 33% и 560 °С, 65% и 380 °С. Сплав, содержащий 25 мас. % Mg, был получен в атмосфере инертного газа при 800 °С. Опишите, что будет происходить при медленном охлаждении этого сплава до комнатной температуры. Укажите составы и относительные количества выделяющихся фаз и нарисуйте кривые охлаждения.
- 8.9‡ На рис. 8.41 изображена зависимость $\Delta_{\text{mix}}G(x_{\text{Pb}}, T)$ растворов меди и свинца. (а) Что можно сказать о взаимной растворимости меди и свинца и самопроизвольном образовании раствора? Чему равна вариантность системы F при (1) 1500 К, (2) 1100 К? (б) Определите равновесный состав смесей, полученных при медленном охлаждении от 1500 до 1100 К растворов состава (1) $x_{\text{Pb}} = 0.1$, (2) $x_{\text{Pb}} = 0.7$. Оцените количества каждой фазы при равновесии. (в) Какова растворимость (1) свинца в меди, (2) меди в свинце при 1100 К?
- 8.10‡ На рис. 8.42 изображена диаграмма температура–состав бинарной системы Ca–Si. (а) Укажите эвтектику, конгруэнтно и инконгруэнтно плавящиеся соединения. (б) Определите, какие фазы и в каком количестве будут образовываться при охлаждении от 1500 до 1000 °С расплава, содержащего 20 ат. % Si. Какие фазы и в каком количестве будут находиться в равновесии при температуре, (1) немного большей 1030 °С, (2) немного меньшей 1030 °С? Изобразите на графике зависимости количества твердой фазы (мол. %) Si(тв.) и CaSi₂(тв.) от состава (мол. %) расплава при 1030 °С.
- 8.11 Хлорид железа(II) (температура плавления 677 °С) и хлорид калия (температура плавления 776 °С) образуют соединения KFeCl_3 и K_2FeCl_4 при повышенных температурах. KFeCl_3 плавится конгруэнтно при 380 °С, а K_2FeCl_4 —

инконгруэнтно при 399°C . В системе образуются две эвтектики составов $x = 0.38$ (температура плавления 351°C) и $x = 0.54$ (температура плавления 393°C), где x — мольная доля FeCl_2 . Кривая растворимости KCl пересекается с кривой растворимости K_2FeCl_4 при $x = 0.34$. Изобразите схематично фазовую диаграмму этой системы. Укажите фазы, которые находятся в равновесии при охлаждении смеси состава $x = 0.36$ от 400 до 300°C .

Теоретические задачи

- 8.12 Покажите, что две фазы находятся в состоянии термического равновесия, только если их температуры равны.
- 8.13 Покажите, что условием механического равновесия является равенство давлений.

Применение в химической технологии

- 8.14 Соединение *n*-азоксианизол образует жидкие кристаллы. 5.0 г твердого вещества поместили в пробирку, которую затем вакуумировали и запаляли. Используя правило фаз, докажите, что твердое вещество будет плавиться при определенной температуре и жидкие кристаллы будут превращаться в нормальную жидкость также при определенной температуре.
- 8.15 Оксиды магния и никеля относятся к тугоплавким соединениям. Однако при достаточно высоких температурах их смесь плавится, и поведение этой эвтектической смеси представляет интерес с точки зрения производства керамики. Используя приведенные ниже данные, постройте диаграмму температура–состав для этой системы (x — мольная доля MgO в твердой фазе, y — в жидкости).

$\theta/^\circ\text{C}$	1960	2200	2400	2600	2800
x	0	0.35	0.60	0.83	1.00
y	0	0.18	0.38	0.65	1.00

Определите (а) температуру плавления смеси состава $x = 0.30$, (б) состав и соотношение между количествами присутствующих фаз, образующихся при нагревании образца с $x = 0.30$ до 2200°C , (в) температуру, при которой начнется затвердевание жидкости состава $y = 0.70$.

- 8.16 Фазовая диаграмма системы висмут–кадмий представляет интерес для металлургической промышленности; в общем виде ее можно рассчитать с помощью выражения, описывающего понижение температуры затвердевания раствора. Постройте фазовую диаграмму, используя следующие данные: $T_{\text{пл}}(\text{Bi}) = 544.5 \text{ K}$, $T_{\text{пл}}(\text{Cd}) = 594 \text{ K}$, $\Delta_{\text{fus}}H(\text{Bi}) = 10.88 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta_{\text{fus}}H(\text{Cd}) = 6.07 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Учтите, что в твердом состоянии данные металлы взаимно нерастворимы. С помощью полученной фазовой диаграммы установите, что будет происходить при медленном охлаждении от 550 K жидкости состава $x(\text{Bi}) = 0.70$. Определите относительное содержание жидкой и твердой фаз при (а) 460 K и (б) 350 K . Изобразите кривую охлаждения этой смеси.
- 8.17† Диоксид углерода при высоких давлениях используют для разделения на компоненты цитрусового масла. Зависимость мольной доли CO_2 в жидкой (x) и паровой (y) фазах при 323.2 K от давления (Y. Iwai, T. Morotomi, K. Sakamoto, Y. Koga, and Y. Arai, *J. Chem. Eng. Data* 41, 951 (1996)) приведена ниже:

$p/\text{МПа}$	3.94	6.02	7.97	8.94	9.27
x	0.2873	0.4541	0.6650	0.7744	0.8338
y	0.9982	0.9980	0.9973	0.9958	0.9922

(а) Используя эти данные, постройте фазовую диаграмму системы. (б) Определите составы и относительные количества двух фаз, находящихся в равновесии, после того как газовую смесь сжали до 6.02 МПа при 323.2 К.

8.18‡ Большие количества кремния получают при электродуговом восстановлении SiO_2 углеродом. При этом в высокотемпературной смеси SiO_2 /графит образуется много различных фаз: $\text{C}(\text{тв.})$, $\text{SiO}_2(\text{тв.})$, $\text{SiO}_2(\text{ж.})$, $\text{Si}(\text{тв.})$, $\text{Si}(\text{ж.})$, $\text{SiC}(\text{тв.})$, $\text{SiO}(\text{газ})$ и $\text{CO}(\text{газ})$. В приведенной ниже таблице даны температурные зависимости $G(T) - H_{\text{сер}} = a + bT$ для каждой из этих фаз в интервале температур 1500–2500 К и при давлении 1 бар. Функция $G(T) - H_{\text{сер}}$ представляет собой энергию Гиббса соответствующего вещества при температуре T , отсчитанную относительно сумм энтальпий составляющих элементов (простых веществ) в их стандартных состояниях при той же температуре. Используя приведенные данные, ответьте на поставленные вопросы. Считайте все газы и растворы идеальными.

	$a/(\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1})$	$b/(\text{кДж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1})$
$\text{C}(\text{тв.}, \text{графит})$	34.38	-0.04054
$\text{Si}(\text{тв.})$	44.281	-0.06671
$\text{SiO}_2(\text{ж.})$	-757.039	-0.18456
$\text{Si}(\text{газ})$	484.667	-0.20808
$\text{SiO}(\text{газ})$	-41.075	-0.28123
$\text{O}_2(\text{газ})$	57.858	-0.26856
$\text{SiO}_2(\text{тв.})$	-818.448	-0.15281
$\text{SiC}(\text{тв.})$	2.521	-0.09838
$\text{Si}(\text{ж.})$	96.980	-0.09743
$\text{SiO}_2(\text{газ})$	-209.039	-0.34203
$\text{CO}(\text{газ})$	-54.581	-0.26312
$\text{CO}_2(\text{газ})$	-302.873	-0.32021

Определите нормальную температуру плавления кремния и диоксида кремния. Для указанных веществ постройте график зависимости давления пара от температуры в интервале от 1500 до 2500 К и при давлении 1 бар. *Подсказка:* используйте соответствующее программное обеспечение или электронные таблицы. См. также задание 9.26.

8.19‡ Соединение *трет*-амилметилэфир (ТАМЕ) могло бы использоваться в качестве антидетонатора для бензина. Избыточная энергия Гиббса смешения метанола (1) и ТАМЕ (2) может быть описана эмпирическим уравнением Редлиха–Кистера

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 \sum_{n=0}^4 A_n (1 - 2x_1)^n,$$

где $A_n = 1.4170, -0.05245, 0.1599, 0.1061, -0.09159$ для $n = 0, 1, \dots, 4$. Коэффициенты активности описываются выражениями

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \sum_{n=0}^4 A_n f_n(x_1), \quad \ln \gamma_2 = x_1^2 \sum_{n=0}^4 (-1)^n A_n f_n(x_2),$$

где $f_n(x) = [1 - 2(n+1)x](1 - 2x)^{n-1}$. Давление пара и мольный объем ТАМЕ равны 6.09 кПа и $131.78 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ при 288.15 К. Для метанола эти величины составляют 9.86 кПа и $40.254 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$. (а) Постройте график зависимости γ от x_1 . Правильно ли отражает график предельное поведение при разбавлении ТАМЕ и метанола? (б) Постройте график функции $G^E(x_1)$. Что можно сказать с его помощью о самопроизвольности образования раствора?

Соответствует ли форма кривой зависимости, характерной для регулярных растворов? (в) Изобразите графически зависимости полного ($p = p_1 + p_2$) и парциальных ($p(x_1)$ и $p(y_1)$) давлений (y — мольная доля компонента в паре). Укажите координаты (состав и давление) азеотропа. Каким будет равновесное давление при $x_1 = 0.22$? (г) Постройте концентрационные зависимости полного и парциальных давлений паров в системе — $p(x_1)$, $p_1(x_1)$ и $p_2(x_1)$. Что можно сказать на основании этих результатов об отклонении исследованных растворов от идеальности? Рассчитайте константу Генри для метанола и ТАМЕ. (д) Оцените давление пара чистого ТАМЕ при 288.15 К при внешнем давлении 2.0 бар. *Подсказка:* пользуйтесь для расчетов программным обеспечением или электронными таблицами.

В этой главе концепция химического потенциала получает дальнейшее развитие. В ходе изложения материала будет показано, как с его помощью можно оценить состав равновесной смеси, образующейся в результате химической реакции. При этом отправной точкой рассуждений будет тот факт, что равновесный состав соответствует минимуму энергии Гиббса как функции степени протекания химической реакции; поэтому, определив этот минимум, можно установить соотношение между константой равновесия и стандартной энергией Гиббса реакции. Термодинамический подход позволит также количественно оценить влияние давления, температуры и pH на положение равновесия. В заключение будут рассмотрены равновесия в некоторых системах, представляющих практический интерес.

Химические реакции идут в сторону установления динамического равновесия, при котором в системе присутствуют и исходные вещества, и продукты реакции, но отсутствует тенденция к изменению достигнутого состояния. В некоторых случаях концентрации продуктов в равновесной смеси настолько превышают концентрации непрореагировавших исходных веществ, что с практической точки зрения реакция «завершается». Однако во многих важных случаях равновесная смесь содержит сопоставимые количества и реагентов, и продуктов реакции. В этой главе будет показано, как с помощью термодинамики рассчитать равновесный состав смеси при любых условиях протекания процесса.

Самопроизвольные химические реакции

Ранее было показано, что направление спонтанных превращений при постоянных температуре и давлении определяется стремлением к минимуму энергии Гиббса G системы. Это совершенно общая идея, и в этой главе она взята за основу при обсуждении химических реакций.

9.1. Минимум энергии Гиббса

Для определения равновесного состава реакционной смеси рассчитаем энергию Гиббса системы при различных соотношениях количеств реагентов и продуктов и найдем состав, соответствующий минимуму G .

а) Энергия Гиббса реакции

Начнем с рассмотрения самого простого химического равновесия: $A \rightleftharpoons B$. Несмотря на то что уравнение реакции выглядит тривиально, оно описывает многие реальные процессы, в частности изомеризацию пентана в 2-метилбутан или конверсию L-аланина в D-аланин. Предположим, что бесконечно малое количество $d\xi$ вещества A превращается в B; тогда изменения количеств A и B равны $dn_A = -d\xi$ и $dn_B = +d\xi$. Величина ξ называется **степенью протекания реакции (химической переменной)**; она имеет размерность количества вещества и выражается в молях. Если степень протекания реакции меняется на конечную величину $\Delta\xi$, то количество присутствующего в системе вещества A изменяется от $n_{A,0}$ до $n_{A,0} - \Delta\xi$, а количество B меняется от $n_{B,0}$ до $n_{B,0} + \Delta\xi$. Так, если первоначально присутствовало 2.0 моля A, и через некоторое время реакция прошла до стадии, когда $\Delta\xi = 1.5$ моля, то количество оставшегося A будет равно 0.5 моля.

Энергия Гиббса реакции $\Delta_r G$ определяется как тангенс угла наклона касательной к кривой зависимости энергии Гиббса системы от степени протекания химической реакции:

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} . \quad [9.1]$$

Хотя буквой Δ обычно обозначают *разность* величин, здесь Δ_r обозначает *производную*, тангенс угла наклона кривой $G(\xi)$. Однако можно показать, что в данном случае эти две величины фактически совпадают. Пусть по ходу реакции химическая переменная изменилась на $d\xi$. Соответствующее изменение энергии Гиббса составит

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B = -\mu_A d\xi + \mu_B d\xi = (\mu_B - \mu_A) d\xi.$$

Это выражение можно преобразовать к виду

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \mu_B - \mu_A.$$

Следовательно

$$\Delta_r G = \mu_B - \mu_A. \quad (9.2)$$

Таким образом, $\Delta_r G$ можно интерпретировать как разность химических потенциалов участников реакции при *заданном составе реакционной смеси*.

Так как химические потенциалы изменяются с составом, по мере протекания реакции должен изменяться наклон кривой зависимости энергии Гиббса

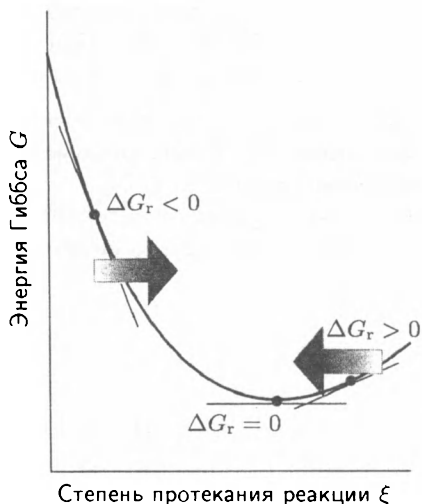


Рис. 9.1. Изменение наклона кривой энергии Гиббса при протекании химической реакции (представленной как движение фигуративной точки слева направо вдоль горизонтальной линии). Состоянию равновесия отвечает нулевой наклон, соответствующий точке минимума.

системы от химической переменной. Так как реакция идет в сторону уменьшения G (т. е. уменьшается наклон касательной к кривой G как функции ξ), из уравнения (9.2) видно, что реакция $A \rightarrow B$ будет протекать самопроизвольно, если $\mu_A > \mu_B$, в то время как обратная реакция осуществляется самопроизвольно при условии $\mu_B > \mu_A$. Наклон становится нулевым, и реакция самопроизвольно не идет ни в каком направлении, когда

$$\Delta_r G = 0. \quad (9.3)$$

Это условие реализуется при равенстве химических потенциалов $\mu_B = \mu_A$ (рис. 9.1). Отсюда следует, что если можно найти состав реакционной смеси, для которого $\mu_B = \mu_A$, значит, можно определить равновесные количества веществ, участвующих в химической реакции.

б) Экзергонические и эндергонические реакции

Спонтанность реакции при постоянных температуре и давлении выражается через энергии Гиббса реакции:

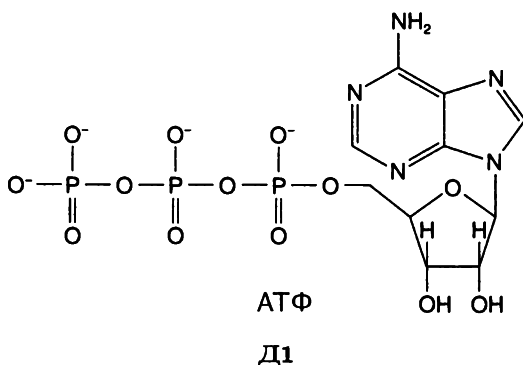
- если $\Delta_r G < 0$, реакция идет в прямом направлении;
- если $\Delta_r G > 0$, реакция идет в обратном направлении;
- если $\Delta_r G = 0$, реакция достигла состояния равновесия.

Реакции, для которых $\Delta_r G < 0$, называются **экзергоническими** (что по-гречески означает «производящие работу»). Согласно этому названию, ввиду самопроизвольного характера реакции ее можно использовать для осуществления других процессов, например других реакций или совершения работы, отличной от работы расширения. Реакции, для которых $\Delta_r G > 0$, называются **эндергоническими** (т. е. потребляющими работу). Они могут осуществляться только при условии совершения над реагентами работы (например,

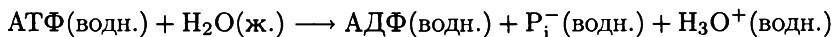
электролиз воды представляет собой реакцию, обратную самопроизвольному процессу ее образования). При равновесии реакции не являются ни экзергоническими, ни эндергоническими.

Дополнение 9.1. Преобразование энергии в биологических системах: синтез белков и окисление глюкозы

В живых клетках энергия, выделяемая при окислении продуктов питания (см. дополнение 2.2), запасается в виде аденозинтрифосфата (АТФ, см. Д1).

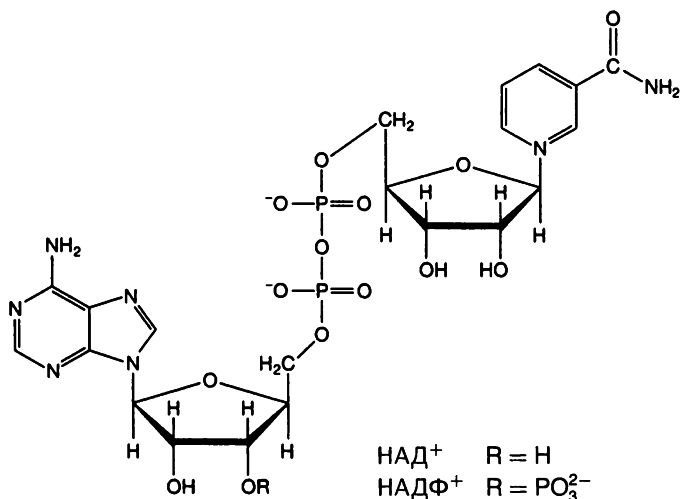


В основе функционирования АТФ лежит способность молекулы терять при гидролизе концевую фосфатную группу с образованием аденозиндифосфата (АДФ):



(P_i^- обозначает неорганическую фосфатную группу, например H_2PO_4^- .) Стандартные термодинамические функции реакции гидролиза АТФ при 37°C (310 K , температура крови) равны $\Delta_r G^\ominus = -30\text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta_r H^\ominus = -20\text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $\Delta_r S^\ominus = +34\text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Следовательно, при данных условиях гидролиз относится к экзергоническим процессам ($\Delta_r G^\ominus < 0$), так что энергия $30\text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ доступна для проведения других реакций. Более того, поскольку энтропия реакции достаточно велика, энергия Гиббса реакции чувствительна к температуре. Из-за своей экзергоничности связь АДФ–фосфат получила название «высокоэнергетической фосфатной связи». Название призвано подчеркнуть высокую реакционную способность вещества, так что его не надо путать с понятием «сильной» связи. На самом деле, даже с точки зрения биологии, это не очень «высокие энергии». Функционирование АТФ связано как раз с его средней активностью. В частности, он действует как донор фосфатной группы по отношению к ряду акцепторов (например, глюкозе), но реакция смещается в сторону образования АТФ при действии более мощных доноров фосфата, участвующих в различных биохимических процессах.

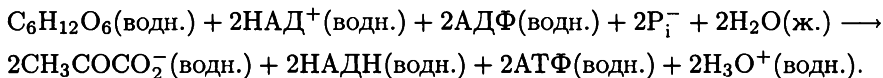
Далее рассмотрим окисление глюкозы до CO_2 и H_2O кислородом как пример процесса, в котором переработка пищи приводит к образованию АТФ.



Д2

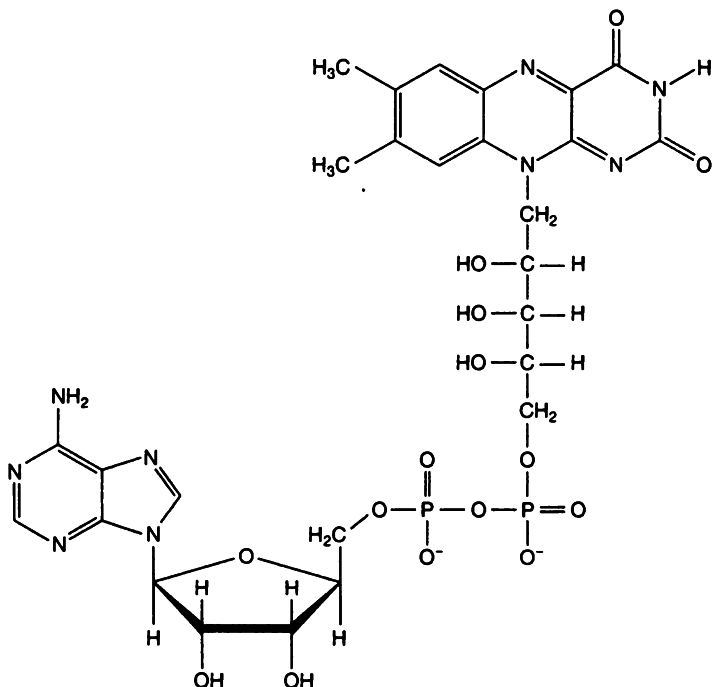
Процесс начинается с *гликолиза* — частичного окисления глюкозы никотин-амидадениндинуклеотидом (НАД⁺, см. Д2) до пируват-иона $\text{CH}_3\text{COCO}_2^-$. Затем следует *цикл лимонной кислоты*, в котором пируват окисляется до CO_2 . Завершающей стадией процесса является *окислительное фосфорилирование*, в ходе которого O_2 восстанавливается до H_2O . Гликолиз оказывается основным источником энергии при *анаэробном метаболизме* — обмене веществ, при котором вдыхаемый кислород не играет особой роли. Цикл лимонной кислоты и окислительное фосфорилирование являются основными механизмами извлечения энергии из углеводов при *аэробном метаболизме* — форме обмена веществ, в котором участвует вдыхаемый кислород.

Гликолиз включает десять ферментативных реакций, протекающих в *цитозоле* — водной субстанции, находящейся внутри клеточной мембраны. При температуре крови энергия Гиббса реакции окисления глюкозы соединением НАД⁺ до пируват-иона равна $\Delta_r G^\ominus = -147 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. С окислением глюкозы сопряжена реакция, в которой две молекулы АДФ превращаются в две молекулы АТФ, так что процесс гликолиза можно представить в виде следующей суммарной реакции:



Стандартная энергия Гиббса этой реакции равна $(-147) - 2(-30) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} = -87 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Реакция является экзергонической и, следовательно, протекает самопроизвольно: энергия, выделяемая при окислении глюкозы, используется для «перезарядки» АТФ. При недостатке кислорода в клетках пируват-ион восстанавливается до лактат-иона $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CO}_2^-$ с помощью НАДН¹⁾.

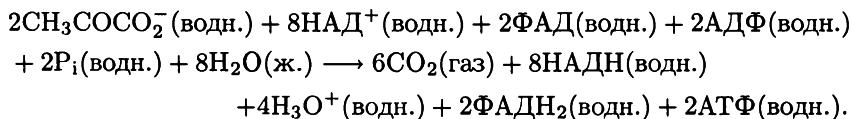
1) При дрожжевом брожении конечными продуктами являются этанол и CO_2 .



ДЗ

Например, интенсивная нагрузка при езде на велосипеде может привести к значительному уменьшению концентрации кислорода в клетках мышц, в результате чего возникает боль в мышцах (так называемая мышечная усталость), вызванная увеличением концентрации лактат-ионов.

Стандартная энергия Гиббса сгорания глюкозы равна $-2880 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; по сравнению с этим процессом рассмотренное выше окисление глюкозы до молочной кислоты оказывается скудным источником энергии. В присутствии кислорода пируват претерпевает дальнейшее окисление в цикле лимонной кислоты и окислительного фосфорилирования; эти процессы протекают в *митохондрии*. Для осуществления цикла лимонной кислоты требуются восемь ферментов, участвующих в синтезе АТФ при окислении пирувата с участием коферментов НАД⁺ и флавинадениндинуклеотида (ФАД, см. ДЗ):



НАДН и ФАДН₂ далее связывают кислород при окислительном фосфорилировании (см. дополнение 10.1), в ходе которого также образуется АТФ. В цикле лимонной кислоты и при окислительном фосфорилировании производится как минимум 38 молекул АТФ на каждую израсходованную молекулу глюкозы.

При синтезе 1 моля АТФ потребляется 30 кДж из 2880 кДж, выделяющихся при полном окислении 1 моля глюкозы (180 г), так что 1140 кДж остаются для последующего использования. Следовательно, аэробное окисление глюкозы гораздо более эффективно, чем гликолиз.

Каждая молекула АТФ позволяет осуществить эндергоническую реакцию, для которой $\Delta_r G^\ominus$ не превосходит $+30 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Например, с помощью АТФ можно провести биосинтез сахарозы из глюкозы и фруктозы (при наличии подходящего фермента), так как эндергоничность этой реакции составляет $\Delta_r G^\ominus = +23 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Биосинтез белков относится к высокоэндергоническим процессам не только из-за величины изменения энтальпии, но также из-за значительного уменьшения энтропии при образовании строго определенной структуры из большого числа аминокислот. Изменение энергии Гиббса при образовании полипептидной цепи равно $\Delta_r G^\ominus = +17 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, однако биосинтез проходит через ряд промежуточных стадий, для осуществления которых необходимо по три молекулы АТФ на каждое звено цепочки. В небольшом белке типа миоглобина приблизительно 150 пептидных связей, для формирования которых требуется 450 молекул АТФ, т. е. около 12 молей глюкозы на 1 моль белка.

Вопросы для обсуждения

1. Рассмотрим молекулярные основы экзергоничности реакции гидролиза АТФ. (а) Отрицательная энергия Гиббса реакции гидролиза становится большей по абсолютной величине при увеличении рН (в интервале $5 < \text{pH} < 9$), и этот факт используют в качестве аргумента в поддержку гипотезы об электростатическом отталкивании соседних фосфатных групп как факторе, определяющем экзергоничность гидролиза АТФ. Попробуйте доказать разумность такой гипотезы и покажите, как зависимость $\Delta_r G$ реакции гидролиза от рН подтверждает ее. В какое слагаемое ($\Delta_r H$ или $\Delta_r S$), определяющее экзергоничность этой реакции, вносит вклад электростатическое взаимодействие? (б) Средняя длина связи Р–О в фосфат-ионе составляет 154 пм, что меньше соответствующей величины для простой одинарной Р–О связи (173 пм). Этот факт был положен в основу гипотезы об электронной делокализации в фосфат-ионе (одном из продуктов гидролиза) и отсутствии делокализации в исходной трифосфатной группе как факторе, определяющем экзергоничность. Предложите аргументы в пользу такой гипотезы и покажите, как данные о длине связи могут подтвердить ее. В какую из термодинамических функций — $\Delta_r H$ или $\Delta_r S$ — вносит вклад делокализация электронов? (в) Стандартная энтропия реакции гидролиза полифосфатов — величина положительная; это один из факторов, определяющих экзергоничность гидролиза АТФ. Почему гидролиз трифосфатной группы до ди- и монофосфата сопровождается увеличением энтропии?

2. При температуре крови энергия Гиббса и энтальпия реакции образования лактат-иона при анаэробном гликолизе составляют $\Delta_r G^\ominus = -218 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $\Delta_r H^\ominus = -120 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Предложите молекулярную интерпретацию большей экзергоничности (по сравнению с экзотермичностью) этой реакции.

Дополнительная литература

C. K. Matthews, K. E. van Holde, and K. G. Ahern. *Biochemistry*. Addison Wesley Longman, San Francisco (2000).

D. A. Harris. *Bioenergetics at a glance*. Blackwell Science, Oxford (1995).

9.2. Описание равновесия

На основе материала предыдущих глав далее будет показано, как применить термодинамику для описания химического равновесия.

а) Равновесия с участием идеальных газов

Если А и В — идеальные газы, то можно использовать уравнение (7.14) ($\mu = \mu^\ominus + RT \ln p$, где p — относительное давление p/p^\ominus) и написать

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \mu_B - \mu_A \\ &= (\mu_B^\ominus + RT \ln p_B) - (\mu_A^\ominus + RT \ln p_A) \\ &= \Delta_r G^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p_A}. \end{aligned} \quad (9.4)^\circ$$

Если обозначить отношение парциальных давлений как Q , то получим

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q, \quad Q = \frac{p_B}{p_A}. \quad (9.5)^\circ$$

Отношение Q названо авторами *reaction quotient*¹⁾. Оно изменяется от 0 (чистое А) до бесконечности (чистое В). **Стандартная энергия Гиббса реакции** $\Delta_r G^\ominus$ определяется (подобно стандартной энтальпии реакции) как разность стандартных мольных энергий Гиббса продуктов реакции и исходных веществ. Для рассмотренной выше реакции

$$\Delta_r G^\ominus = G_{B,m}^\ominus - G_{A,m}^\ominus = \mu_B^\ominus - \mu_A^\ominus. \quad (9.6)$$

В разд. 4.6 было показано, что разность стандартных мольных энергий Гиббса продуктов и исходных веществ равна разности их стандартных энергий Гиббса образования; поэтому на практике обычно рассчитывают $\Delta_r G^\ominus$ по формуле

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_f G^\ominus(B) - \Delta_f G^\ominus(A). \quad (9.7)$$

При равновесии $\Delta_r G = 0$. Если обозначить отношение равновесных парциальных давлений участников реакции как K , уравнение (9.5) преобразуется к виду

$$0 = \Delta_r G^\ominus + RT \ln K,$$

¹⁾ Термин *reaction quotient* не применяется в русскоязычной (в том числе переводной) литературе. В принципе, специальный термин для Q был бы полезен, но редакторы не считают целесообразным вводить новый термин в учебнике, поэтому здесь и в дальнейшем просто говорится «величина Q ». —Прим. ред.

откуда следует, что

$$RT \ln K = -\Delta_r G^\ominus, \quad K = \left(\frac{p_B}{p_A} \right)_{\text{равновесие}} \quad (9.8)^\circ$$

Это выражение — частный случай одного из важнейших уравнений химической термодинамики: с его помощью можно связать табулированные термодинамические данные (например, приведенные в приложении 3 (ч. 3)) и важную для практической химии константу равновесия K .

Молекулярная интерпретация 9.1.

Исходя из молекулярных представлений, минимум энергии Гиббса, соответствующий $\Delta_r G = 0$, может быть связан с энергией Гиббса смешения двух газов. Следовательно, смешение реагентов с образующимися продуктами реакции должно оказывать существенное влияние на положение равновесия.

Рассмотрим гипотетическую реакцию, в которой молекулы А превращаются в молекулы В без смешения. В этом случае энергия Гиббса системы изменится от $G^\ominus(A)$ до $G^\ominus(B)$ пропорционально количеству образующегося В. При этом наклон кривой G как функции химической переменной будет неизменным и равным $\Delta_r G^\ominus$ на любой стадии реакции (рис. 9.2). Однако на самом деле образующиеся молекулы В перемешиваются с остающимися молекулами А. Ранее было

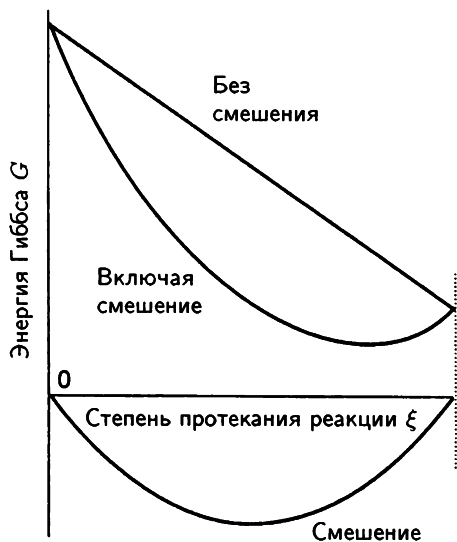


Рис. 9.2. Если не учитывать смешение реагентов и продуктов реакции, изменение энергии Гиббса будет представлять собой прямую линию, соединяющую точки, соответствующие начальному (чистые реагенты) и конечному (чистые продукты) состояниям системы, причем наклон этой линии равен $\Delta_r G^\ominus$. Однако по мере образования продуктов, увеличивается вклад, вносимый энергией Гиббса смешения (нижняя кривая). Кривая, описывающая суммарный эффект, имеет минимум, который соответствует равновесному состоянию системы.

показано, что вклад процесса смешения в полное изменение энергии Гиббса описывается уравнением (7.18)

$$\Delta_{\text{mix}} G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B).$$

Это выражение дает U-образный вклад в полное изменение энергии Гиббса системы. Можно видеть (см. рис. 9.2), что при суммировании кривой смешения с прямой линией реакции получается несимметричная кривая с минимумом, который соответствует равновесному составу реакционной смеси.

Согласно уравнению (9.8), если $\Delta_r G^\ominus > 0$, то константа равновесия $K < 1$. Следовательно, при равновесии парциальное давление А превышает соответствующую величину для В; это означает, что в равновесной смеси преобладает вещество А. Если $\Delta_r G^\ominus < 0$, то $K > 1$, и при равновесии парциальное давление В больше по сравнению с А. Тогда в смеси преобладает продукт В.

б) Общий случай химической реакции

Аргументы, которые были использованы при выводе уравнения (9.8), легко распространить на случай любых реакций. Для этого необходимо сначала обобщить понятие степени протекания химической реакции.

Рассмотрим реакцию $2A + B \rightarrow 3C + D$. Уравнение реакции можно написать в символьной форме

$$0 = 3C + D - 2A - B,$$

вычитая исходные вещества из правой и левой частей (и заменяя стрелку знаком равенства). В этом случае уравнение реакции принимает вид

$$0 = \sum_J \nu_J J, \quad (9.9)$$

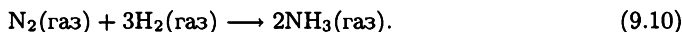
где J обозначает вещество, а ν_J — соответствующее **стехиометрическое число** в химическом уравнении¹⁾. В рассматриваемом примере эти числа имеют следующие значения:

$$\nu_A = -2, \quad \nu_B = -1, \quad \nu_C = +3, \quad \nu_D = +1.$$

Стехиометрические числа положительны для продуктов и отрицательны для исходных веществ. Теперь определим величину ξ таким образом, чтобы при ее изменении на $\Delta\xi$, изменение количества любой J -й частицы было бы равно $\nu_J \Delta\xi$.

Пояснение 9.1.

Рассмотрим реакцию



Приведем уравнение реакции к виду уравнения (9.9):

$$0 = 2NH_3(\text{газ}) - N_2(\text{газ}) - 3H_2(\text{газ}).$$

Стехиометрические числа таковы: $\nu_{N_2} = -1$, $\nu_{H_2} = -3$ и $\nu_{NH_3} = +2$. Следовательно, если первоначально было 10 молей N_2 , то при изменении химической переменной от $\xi = 0$ до $\xi = 1$ моль, что соответствует $\Delta\xi = +1$ моль, количество N_2 изменится от 10 молей до 9 молей. Весь N_2 израсходуется при $\xi = 10$ молей. Если $\Delta\xi = 1$ моль, количество H_2 изменится на $-3 \times (1 \text{ моль}) = -3$ моля, а NH_3 — на $+2 \times (1 \text{ моль}) = +2$ моля.

¹⁾ Стехиометрическое число может быть положительным или отрицательным, стехиометрические коэффициенты всегда положительны. К сожалению, немногие обращают внимание на различие этих понятий.

Энергия Гиббса реакции $\Delta_r G$ определяется, как и ранее, уравнением (9.1). В обосновании 9.1 показано, что энергия Гиббса реакции в общем случае может быть записана в виде

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q, \quad (9.11)$$

где стандартная энергия Гиббса реакции рассчитывается как

$$\Delta_r G^\ominus = \sum_{\text{продукты}} \nu \Delta_f G^\ominus - \sum_{\text{реагенты}} \nu \Delta_f G^\ominus \quad (9.12)$$

или в более компактной форме

$$\Delta_r G^\ominus = \sum_J \nu_J \Delta_f G^\ominus(J). \quad (9.13)$$

Величина Q представляет собой отношение

$$Q = \frac{\text{активности продуктов}}{\text{активности реагентов}}, \quad (9.14)$$

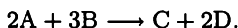
где каждый множитель возведен в степень, равную соответствующему стехиометрическому коэффициенту в уравнении реакции. Чтобы записать выражение для Q в более компактном виде, воспользуемся символом произведения \prod (аналогично, операцию суммирования обозначают символом \sum); тогда

$$Q = \prod_J a_J^{\nu_J}. \quad [9.15]$$

Так как стехиометрические числа реагентов отрицательны, то активности исходных веществ оказываются в знаменателе. Напомним, что активности индивидуальных твердых и жидких компонентов равны 1 (см. табл. 7.3), поэтому многие вещества не влияют на величину Q , даже если они входят в уравнение химической реакции.

Пояснение 9.2.

Рассмотрим реакцию



В данном случае $\nu_A = -2$, $\nu_B = -3$, $\nu_C = +1$ и $\nu_D = +2$. Тогда

$$Q = \frac{a_C a_D^2}{a_A^2 a_B^3}.$$

Обоснование 9.1.

Рассмотрим реакцию со стехиометрическими числами ν_J . Когда в результате реакции химическая переменная изменится на $d\xi$, количества участников реакции изменятся на $dn_J = \nu_J d\xi$. Соответствующее бесконечно малое изменение энергии Гиббса при постоянных температуре и давлении составит

$$dG = \sum_J \mu_J dn_J = \left(\sum_J \nu_J \mu_J \right) d\xi. \quad (9.16)$$

Отсюда следует, что

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \sum_J \nu_J \mu_J. \quad (9.17)$$

Чтобы выполнить дальнейшие преобразования, надо выразить химический потенциал J -й частицы через ее активность:

$$\mu_J = \mu_J^\ominus + RT \ln a_J.$$

Подставляя это выражение в уравнение (9.17), получаем:

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \overbrace{\sum_J \nu_J \mu_J^\ominus}^{\Delta_r G^\ominus} + RT \sum_J \nu_J \ln a_J = \Delta_r G^\ominus + RT \sum_J \ln a_J^{\nu_J} \\ &= \Delta_r G^\ominus + RT \ln \overbrace{\prod_J a_J^{\nu_J}}^Q = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q, \end{aligned}$$

где Q определяется выражением (9.15).

В заключение рассмотрим еще несколько важных следствий уравнения (9.11). При равновесии кривая G имеет нулевой наклон: $\Delta_r G = 0$. Величины активностей достигают своих равновесных значений, и можно написать

$$K = \left(\prod_J a_J^{\nu_J} \right)_{\text{равновесие}} \quad [9.18]$$

Это выражение по внешнему виду напоминает выражение (9.15) для Q , но в отличие от него в нем фигурируют равновесные значения активностей¹⁾. В дальнейшем не будем указывать подстрочный индекс «равновесие», а договоримся, что при записи K подразумевается использование равновесных значений активностей, а в формулах для Q имеются в виду текущие активности, т. е. те, которые характеризуют данную стадию реакции.

Константа равновесия K , выраженная через активности (или летучести), называется **термодинамической константой равновесия**. Отметим, что поскольку активности являются безразмерными величинами, термодинамическая константа — также величина безразмерная. При решении прикладных задач активности в уравнении (9.18) часто заменяют численными значениями моляльных или молярных концентраций, а летучести — парциальными давлениями. При этом получаются приблизительные выражения. В некоторых случаях такое приближение дает неплохие результаты, однако оно совсем не подходит для растворов электролитов, так как в них коэффициенты активности отличаются от 1 даже в очень разбавленных растворах.

Обратимся снова к уравнению (9.11). Приняв во внимание, что при равновесии $\Delta_r G = 0$ и Q заменяется на K , получаем

$$RT \ln K = -\Delta_r G^\ominus. \quad (9.19)$$

¹⁾ В конкретном случае, рассмотренном в пояснении 9.2, $K = \left(\frac{a_C a_D^2}{a_A^2 a_B} \right)_{\text{равновесие}}$.

Это одно из важнейших уравнений термодинамики. Оно является строгим равенством, так как при его выводе не было использовано никаких допущений. С помощью этого выражения можно рассчитывать константы равновесия любых реакций, пользуясь таблицами термодинамических величин, и таким образом оценивать равновесный состав реакционной смеси¹⁾.

Пример 9.1. Расчет константы равновесия.

Рассчитайте константу равновесия реакции синтеза аммиака (уравнение (9.10)) при 298 К и покажите, как K связана с парциальными давлениями участников реакции, если общее давление настолько мало, что газы можно считать идеальными.

Методика решения. С помощью уравнения (9.12) рассчитаем стандартную энергию Гиббса реакции, а затем преобразуем ее в константу равновесия, используя уравнение (9.19). Выражение для константы равновесия получается из уравнения (9.19); так как по условию задачи газы можно считать идеальными, летучести надо заменить парциальными давлениями паров участвующих в реакции веществ.

Ответ. Стандартная энергия Гиббса реакции равна

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\ominus &= 2\Delta_f G^\ominus(\text{NH}_3, \text{газ}) - \{\Delta_f G^\ominus(\text{N}_2, \text{газ}) + 3\Delta_f G^\ominus(\text{H}_2, \text{газ})\} \\ &= 2\Delta_f G^\ominus(\text{NH}_3, \text{газ}) = 2 \times (-16.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}).\end{aligned}$$

Так как $RT = 2.48 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$,

$$\ln K = -\frac{2 \times (-16.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1})}{2.48 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}} = 13.32.$$

Следовательно, $K = 6.1 \times 10^5$. Это точное значение термодинамической константы равновесия рассматриваемой реакции. Выражаем эту константу через активности (и летучести) участников реакции

$$K = \frac{a_{\text{NH}_3}^2}{a_{\text{N}_2} a_{\text{H}_2}^3} = \frac{(f_{\text{NH}_3}/p^\ominus)^2}{(f_{\text{N}_2}/p^\ominus)(f_{\text{H}_2}/p^\ominus)^3} = \frac{f_{\text{NH}_3}^2 p^{\ominus 2}}{f_{\text{N}_2} f_{\text{H}_2}^3}.$$

Это отношение имеет точно такое же значение, как только что рассчитанное. При небольшом общем давлении летучести можно заменить на парциальные давления паров; тогда получается приблизительное выражение для константы равновесия

$$K = \frac{p_{\text{NH}_3}^2 p^{\ominus 2}}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3}.$$

Упражнение 9.1. Оцените константу равновесия реакции $\text{N}_2\text{O}_4(\text{газ}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{газ})$ при 298 К.

[$K = 0.15$]

¹⁾ В гл. 20 будет показано, что функцию, записанную в правой части этого равенства, можно выразить через молекулярные постоянные участников реакции, получаемые спектроскопическими методами.

Пример 9.2. Оценка равновесной степени диссоциации.

Стандартная энергия Гиббса реакции распада $\text{H}_2\text{O}(\text{газ}) \rightarrow \text{H}_2(\text{газ}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{газ})$ равна $+118.08 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 2300 К. Оцените степень диссоциации H_2O при 2300 К и давлении 1.00 бар.

Методика решения. Константу равновесия реакции можно рассчитать через стандартную энергию Гиббса реакции с помощью уравнения (9.19), так что задача сводится к выражению степени диссоциации α через K и нахождению ее численного значения. Выразим равновесные составы участников реакции через α , а α — через K , и решим полученное уравнение относительно α . Так как значение стандартной энергии Гиббса реакции велико и положительно, можно ожидать, что величина K будет небольшой, и, следовательно, $\alpha \ll 1$. Это обстоятельство можно будет учесть при нахождении численного значения степени диссоциации.

Ответ. Константа равновесия получается из уравнения (9.19) в виде

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT} = -\frac{118.08 \times 10^3 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}}{(8.3145 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}) \times (2300 \text{ К})} = -6.175.$$

Отсюда следует, что $K = 2.08 \times 10^{-3}$. Равновесные составы можно выразить через α , построив следующую таблицу:

	H_2O	H_2	O_2
Начальное количество	n	0	0
Изменение при достижении равновесия	$-\alpha n$	$+\alpha n$	$+\frac{1}{2}\alpha n$
Количество при равновесии	$(1-\alpha)n$	αn	$\frac{1}{2}\alpha n$
Мольная доля	$\frac{1-\alpha}{1+\frac{1}{2}\alpha}$	$\frac{\alpha}{1+\frac{1}{2}\alpha}$	$\frac{\frac{1}{2}\alpha}{1+\frac{1}{2}\alpha}$
Парциальное давление	$\frac{(1-\alpha)p}{1+\frac{1}{2}\alpha}$	$\frac{\alpha p}{1+\frac{1}{2}\alpha}$	$\frac{\frac{1}{2}\alpha p}{1+\frac{1}{2}\alpha}$

Таким образом, константа равновесия записывается как

$$K = \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\alpha^{3/2} p^{1/2}}{(1-\alpha)(2+\alpha)^{1/2}}.$$

В это выражение входит p вместо p/p^\ominus , но следует помнить о принятых ранее упрощениях обозначений. С учетом того, что $\alpha \ll 1$, получаем

$$K \approx \frac{\alpha^{3/2} p^{1/2}}{\sqrt{2}}.$$

По условию задачи $p = 1.00 \text{ бар}$ (т. е. $p/p^\ominus = 1.00$), поэтому

$$\alpha \approx (\sqrt{2}K)^{2/3} = 0.0205.$$

Итак, при указанных условиях 2% воды диссоциировано на водород и кислород.

Примечание. Всегда проверяйте, не противоречат ли предположения, принятые при решении задачи, полученному результату. В данном случае $\alpha \ll 1$, что соответствует первоначальной гипотезе.

Упражнение 9.2. Стандартная энергия Гиббса реакции распада воды при 2000 К равна $+135.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Предположим, что через нагретую до такой температуры трубу пропускается водяной пар под давлением 200 кПа. Рассчитайте мольную долю O_2 , присутствующего в потоке выходящего из трубы газа.

в) Соотношение между константами равновесия

Теперь попытаемся выразить термодинамическую константу равновесия через молярные доли x_j или моляльности b_j участников реакции. Чтобы решить эту задачу, надо знать коэффициенты активности, и тогда можно использовать равенство $a_j = \gamma_j x_j$ или $a_j = \gamma_j b_j / b^\ominus$ (напомним, что значение коэффициента активности зависит от выбора концентрационной шкалы). Например, в последнем случае, если рассматривать реакцию в растворе с участием четырех растворенных веществ $A + B \rightleftharpoons C + D$, можно написать

$$K = \frac{a_C a_D}{a_A a_B} = \frac{\gamma_C \gamma_D}{\gamma_A \gamma_B} \times \frac{b_C b_D}{b_A b_B} = K_\gamma K_b. \quad (9.20)$$

Значения коэффициентов активности в этой формуле должны соответствовать равновесному составу смеси, что требует подчас сложных расчетов, так как предварительно надо определять равновесные концентрации участников реакции. При грубых оценках и в качестве первого приближения при расчетах реальных равновесий обычно предполагается, что коэффициенты активности близки к 1, так что $K_\gamma = 1$. При этом получается результат $K \approx K_b$, широко используемый в общей химии, когда равновесные составы рассчитываются в моляльных (или молярных) концентрациях. В гл. 10 излагаются более точные методы оценки коэффициентов активности компонентов реакционной смеси, включающей ионы.

Молекулярная интерпретация 9.2.

Более глубокое понимание происхождения и значения константы равновесия можно получить, сравнивая больцмановское распределение молекул по доступным состояниям системы для реагентов и продуктов. Когда в ходе реакции происходит обмен атомами, доступные состояния системы включают такие комбинации атомов, которые присутствуют и в реагентах, и в продуктах. Такие комбинации атомов имеют свои характерные наборы энергетических уровней. Атомы распределяются между двумя наборами энергетических уровней (реагентов и продуктов) в соответствии с распределением Больцмана (рис. 9.3). При данной температуре достигается определенная заселенность уровней и, следовательно, определенный состав реакционной смеси.

Как видно из рис. 9.3, если реагенты и продукты имеют похожие наборы молекулярных уровней энергии, то в равновесной смеси будут преобладать молекулы с более низко расположенными энергетическими уровнями. Однако тот факт, что в выражение для константы равновесия входит энергия Гиббса, означает, что энтропия играет не менее важную роль, чем энергия. Это можно понять, если обратиться к рис. 9.4. Видно, что хотя уровни энергии В лежат выше, чем уровни энергии А, они гораздо ближе расположены друг к другу. В результате суммарная заселенность этих уровней может быть довольно большой, так что вещество В может даже преобладать в равновесной смеси. Близко расположенные энергетические уровни соответствуют высокой энтропии, поэтому в данном случае энтропийный фактор преобладает над неблагоприятным энергетическим фактором. Конкуренция между этими факторами отражается в уравнении (9.19) и становится очевиднее, если использовать соотношение $\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus$

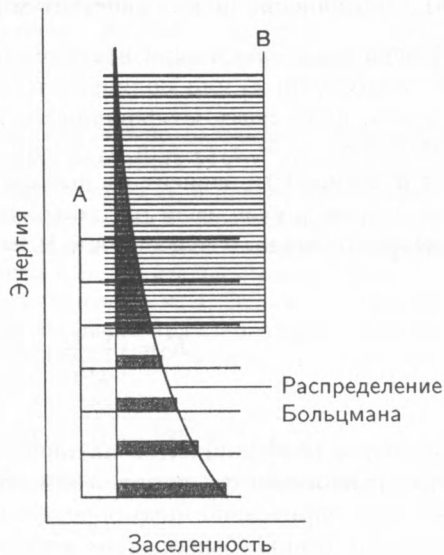
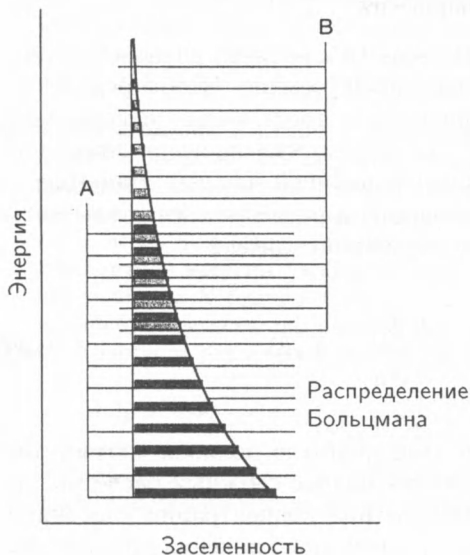


Рис. 9.3. Больцмановское распределение заселенностей энергетических уровней частиц А и В с близкими плотностями энергетических уровней; указанный случай соответствует эндотермической реакции $A \rightarrow B$. Так как больше заселены уровни частиц А, они преобладают в равновесной смеси.

Рис. 9.4. Хотя реакция $A \rightarrow B$ является эндотермической, плотность энергетических уровней у В настолько больше, чем у А, что заселенность уровней В больше, чем заселенность уровней А, и поэтому при равновесии преобладает вещество В.

и написать константу равновесия в виде

$$K = e^{-\Delta_r H^\ominus / RT} e^{\Delta_r S^\ominus / R}. \quad (9.21)$$

Обратите внимание, что положительная энтальпия реакции приводит к уменьшению константы равновесия (т. е. следует ожидать, что для эндотермической реакции в равновесной смеси будут преобладать исходные реагенты). Однако в случае положительной энтропии реакции в равновесной смеси могут преобладать продукты даже при эндотермической реакции.

г) Равновесие в биологических системах

В разд. 7.7г было показано, что для биологических систем целесообразно использовать биохимическую систему стандартных состояний, в которой принимается $pH = 7$. Как следует из уравнения (7.58), в случае реакции



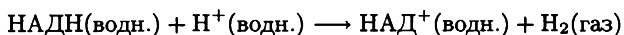
стандартные энергии Гиббса реакции в различных системах отсчета связаны между собой соотношением

$$\Delta_r G^\oplus = \Delta_r G^\ominus + 7\nu RT \ln 10. \quad (9.23)$$

Обратите внимание, что если в реакции не участвуют ионы водорода, то никакой разницы между двумя стандартными состояниями нет.

Пояснение 9.3.

Рассмотрим реакцию



при 37°C. Энергия Гиббса такой реакции $\Delta_r G^\ominus = -21.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. НАДН — восстановленная форма никотинамидадениндинуклеотида, НАД⁺ — его окисленная форма. Обе формы играют важную роль в процессе дыхания (см. дополнение 10.2). С учетом того, что $\nu = 1$ и $7 \ln 10 = 16.1$, можно записать

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\oplus &= -21.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} + 16.1 \times (8.3145 \times 10^{-3} \text{ кДж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}) \times (310 \text{ K}) \\ &= +19.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Обратите внимание, что в этом примере при переходе к биохимическому стандартному состоянию изменился знак энергии Гиббса.

Упражнение 9.3.

Для некоторой реакции $\text{A} \rightarrow \text{B} + 2\text{H}^+$, протекающей в водном растворе, получено следующее значение энергии Гиббса: $\Delta_r G^\ominus = +20 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 28°C. Оцените величину $\Delta_r G^\oplus$.

$$[-61 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}]$$

Влияние условий протекания реакции на положение равновесия

Состояние равновесия реагирует на изменение давления, температуры и концентрации реагирующих веществ. При этом константа равновесия не зависит от присутствия катализаторов или ферментов (если речь идет о биологических системах). Катализаторы увеличивают скорость достижения равновесия, но не могут изменить его положение. Однако важно помнить о том, что промышленные процессы редко достигают состояния равновесия; одна из причин этого — недостаточные скорости взаимной диффузии реагентов. В таких неравновесных условиях присутствие катализатора может привести к совершенно неожиданным эффектам и даже изменить состав реакционной смеси.

9.3. Влияние давления на положение равновесия

Константа равновесия зависит от величины $\Delta_r G^\ominus$, которая определяется при единственном, стандартном давлении. Таким образом, значения $\Delta_r G^\ominus$ и, следовательно, K , по определению, не зависят от давления, при котором

достигается состояние равновесия. Формально условие независимости от давления можно записать в виде

$$\left(\frac{\partial K}{\partial p}\right)_T = 0. \quad (9.24)$$

Вывод о независимости от давления величины K совсем не означает, что и равновесный состав не зависит от давления. Однако, прежде чем рассматривать последствия воздействия давления на систему, надо рассмотреть два способа создания этого избыточного (или недостаточного) давления. Давление внутри реакционного сосуда можно увеличить, вводя в систему инертный газ. Если все газы ведут себя как идеальные, то инертная добавка не изменит парциальные давления реагирующих газов (парциальное давление идеального газа — это давление, которое он создавал бы при отсутствии в сосуде других газов, поэтому присутствие другого газа не оказывает в данном случае никакого влияния). Иными словами, добавление инертного газа не изменяет молярные концентрации исходных газов, так как объем системы остается прежним. Это значит, что в данных условиях увеличение давления путем добавления инертного газа не повлияет на равновесный состав системы (если только газы ведут себя как идеальные). Можно увеличить давление в системе, уменьшив объем (например, путем сжатия). При этом изменяются парциальные давления компонентов, а также молярные концентрации газов из-за уменьшения занимаемого ими объема.

Необходимо рассмотреть роль сжатия и понять, каким образом изменения парциальных давлений согласуются с общим выводом о независимости константы равновесия от давления (уравнение (9.24)). Ниже будет показано, что при сжатии парциальные давления компонентов реакционной смеси могут изменяться таким образом, что соотношение между ними (которое выражается константой равновесия) остается неизменным. Рассмотрим, например, такое равновесие идеальных газов $A \rightleftharpoons 2B$; соответствующая константа равновесия

$$K = \frac{p_B^2}{p_A p^\ominus}.$$

Правая часть этого уравнения остается постоянной, только если возрастание p_A компенсируется *квадратичным* увеличением p_B . Такое более сильное возрастание p_A по сравнению с p_B будет происходить при смещении равновесия в сторону образования вещества A за счет расходования B . По мере уменьшения объема сосуда количество молекул A и, следовательно, парциальное давление этого компонента будут расти быстрее, чем просто в результате уменьшения объема (рис. 9.5).

Увеличение числа молекул A и соответствующее уменьшение числа молекул B при сжатии представляет собой частный случай общего правила, сформулированного французским ученым (изобретателем ацетилено-кислородной сварки) Анри Ле-Шателье. Принцип Ле-Шателье гласит:

Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказать некоторое воздействие, то в системе усиливается то из направленных процесса, которое минимизирует произведенный эффект.

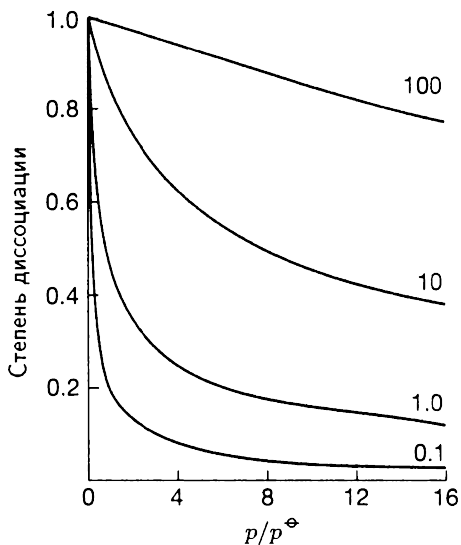
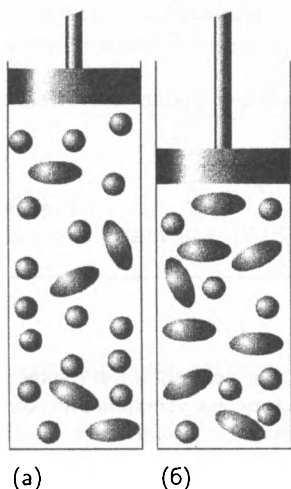


Рис. 9.5. Если реакцию смесь, находящуюся в состоянии равновесия, сжать (от а к б), то равновесие сместится в сторону уменьшения количества молекул газовой фазы (в данном случае в сторону образования димеров, изображенных эллипсами).

Рис. 9.6. Зависимость от давления степени диссоциации α при равновесии для реакции $A(\text{газ}) \rightleftharpoons 2B(\text{газ})$ при различных значениях константы равновесия K . Значение $\alpha = 0$ соответствует чистому А, $\alpha = 1$ — чистому В.

Так, если равновесная система сжимается, то, согласно этому принципу, реакция должна идти в направлении, при котором минимизируется увеличение давления. Этот эффект может быть достигнут путем уменьшения числа частиц в газовой фазе, т. е. смещения равновесия $A \leftarrow 2B$ в сторону образования исходного вещества. Количественная характеристика влияния сжатия на степень диссоциации приведена в обосновании 9.2. Для рассматриваемой нами реакции превращения А в 2В степень диссоциации α равна

$$\alpha = \frac{1}{\left(1 + \frac{4p}{K}\right)^{1/2}}. \quad \{9.25\}$$

Здесь p представляет собой p/p^ominus . Из этой формулы следует, что хотя K не зависит от давления, равновесные количества А и В изменяются при изменении давления (рис. 9.6). Из рисунка видно, что при увеличении p уменьшается α , что согласуется с правилом Ле-Шателье.

Обоснование 9.2.

Предположим, что первоначально в системе присутствуют только n молей вещества А (В отсутствует). При достижении равновесия количество А становится равным $(1 - \alpha)n$, а количество В составляет $2\alpha n$. Следовательно, молярные доли

компонентов при равновесии выражаются формулами

$$x_A = \frac{(1 - \alpha)n}{(1 - \alpha)n + 2\alpha n} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}, \quad x_B = \frac{2\alpha}{1 + \alpha}.$$

Константа равновесия рассматриваемой реакции (где p представляет собой p/p^\ominus)

$$K = \frac{p_B^2}{p_A} = \frac{x_B^2 p^2}{x_A p} = \frac{4\alpha^2 p}{1 - \alpha^2}.$$

Это выражение преобразуется в уравнение (9.25).

Пояснение 9.4.

Чтобы предсказать влияние давления на состав реакционной смеси при синтезе аммиака (уравнение (9.10)), обратим внимание на уменьшение количества молекул в газовой фазе (от 4 до 2). В соответствии с принципом Ле-Шателье, для данной реакции увеличение давления должно приводить к преимущественному образованию продукта. Константа равновесия

$$K = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3} = \frac{x_{\text{NH}_3}^2 p^2}{x_{\text{N}_2} x_{\text{H}_2}^3 p^4} = \frac{K_x}{p^2}.$$

Здесь K_x — произведение мольных долей исходных веществ и продуктов реакции, входящее в выражение для константы равновесия. Следовательно, двукратное увеличение давления должно приводить к четырехкратному увеличению K_x , чтобы величина K оставалась неизменной.

Упражнение 9.4. Оцените эффект десятикратного увеличения давления на равновесный состав реакционной смеси $3\text{N}_2(\text{газ}) + \text{H}_2(\text{газ}) \rightarrow 2\text{N}_3\text{H}(\text{газ})$.
[100-кратное увеличение K_x]

9.4. Влияние температуры на положение равновесия

Согласно принципу Ле-Шателье, повышение температуры будет способствовать смещению равновесия в системе в эндотермическом направлении, так как при этом энергия поглощается в форме теплоты, что препятствует повышению температуры. При понижении температуры равновесие будет смещаться в экзотермическом направлении, чтобы компенсировать уменьшение температуры. Эти выводы можно сформулировать следующим образом:

экзотермические реакции: увеличение температуры способствует образованию исходных веществ;

эндотермические реакции: увеличение температуры способствует образованию продуктов.

Далее будет подтверждена справедливость этих выводов и показано, как можно количественно описать соответствующие изменения.

а) Уравнение Вант-Гоффа

Уравнение Вант-Гоффа, вывод которого дан в обосновании 9.3, определяет наклон кривой зависимости константы равновесия (точнее, $\ln K$) от температуры. Это уравнение можно записать двумя способами:

$$(a) \quad \frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\ominus}{RT^2}, \quad (б) \quad \frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R}. \quad (9.26)$$

Обоснование 9.3.

Согласно уравнению (9.19),

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}.$$

Дифференцируя обе части этого выражения по температуре, получаем равенство

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{1}{R} \frac{d(\Delta_r G^\ominus/T)}{dT}.$$

Оба дифференциала являются полными, так как K и $\Delta_r G^\ominus$ зависят только от температуры (но не от давления). Для преобразования полученного выражения воспользуемся уравнением Гиббса—Гельмгольца (5.13) в форме

$$\frac{d(\Delta_r G^\ominus/T)}{dT} = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{T^2},$$

где $\Delta_r H^\ominus$ — стандартная энтальпия реакции при температуре T . Комбинирование двух последних выражений дает уравнение Вант-Гоффа (9.26а). Вторую форму уравнения можно получить, если учесть, что

$$\frac{d(1/T)}{dT} = -\frac{1}{T^2}, \quad \text{так что } dT = -T^2 d\frac{1}{T}$$

Уравнение (9.26а) показывает, что $\frac{d \ln K}{dT} < 0$ (следовательно, и $\frac{dK}{dT} < 0$) для экзотермических реакций при стандартных условиях ($\Delta_r H^\ominus < 0$). Отрицательный наклон означает, что $\ln K$ и, соответственно, K уменьшаются при повышении температуры. Таким образом, как и утверждалось ранее, в случае экзотермической реакции равновесие смещено в сторону образования исходных веществ. Если же реакция эндотермическая, то верно противоположное — равновесие смещено в направлении образования продуктов.

Такое поведение реакционной смеси можно объяснить с термодинамической точки зрения следующим образом. Перепишем выражение $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$ в виде $-\frac{\Delta_r G}{T} = -\frac{\Delta_r H}{T} + \Delta_r S$. В случае экзотермической реакции $-\frac{\Delta_r H}{T}$ соответствует положительному изменению энтропии окружения, так что предпочтительным оказывается образование продуктов. При повышении температуры вклад $-\frac{\Delta_r H}{T}$ уменьшается, и увеличение энтропии внешней среды играет меньшую роль. В результате уменьшается тенденция к смещению равновесия

вправо. Когда реакция эндотермическая, основным фактором является увеличение энтропии реакционной системы при уменьшении энтропии окружения. Эффект неблагоприятного изменения энтропии внешней среды ослабевает при повышении температуры (так как тогда $\frac{\Delta_r H}{T}$ становится меньше), и реакция идет в сторону образования продуктов.

Молекулярная интерпретация 9.3.

Типичное расположение энергетических уровней при эндотермической реакции изображено на рис. 9.7а. При увеличении температуры заселенность уровней изменяется в соответствии с распределением Больцмана, как показано на рисунке. Изменения соответствуют более высокой относительной заселенности высокоэнергетических уровней по сравнению с низкоэнергетическими. Видно, что преимущественно заселяются уровни, соответствующие молекулам В. Следовательно, это вещество будет преобладать в реакционной смеси. Наоборот, если реакция экзотермическая (рис. 9.7б), то увеличение температуры способствует увеличению заселенности уровней, присущих молекулам А (энергия которых изначально выше), так что в смеси преобладают исходные вещества, а не продукты.

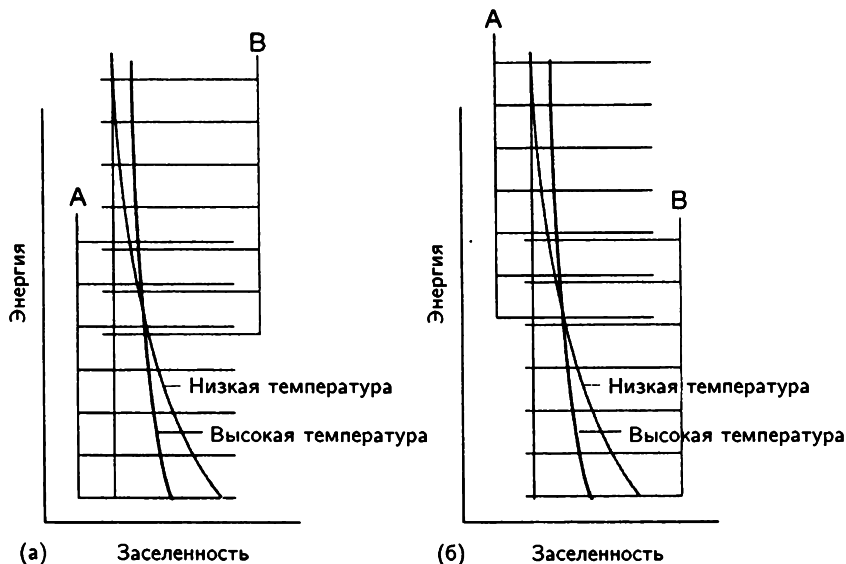


Рис. 9.7. Влияние температуры на положение равновесия можно интерпретировать с помощью распределения Больцмана как результат изменения заселенностей энергетических уровней частиц при изменении температуры. (а) При повышении температуры в ходе эндотермической реакции заселенность уровней, соответствующих В, увеличивается по мере расходования А. (б) Обратный процесс происходит при протекании экзотермической реакции.

Пример 9.3. Измерение энтальпии реакции.

Приведенные ниже данные характеризуют изменение константы равновесия реакции



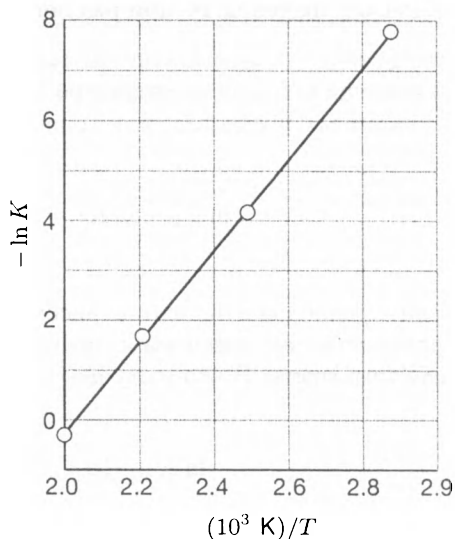


Рис. 9.8. Некалориметрический метод определения энтальпии реакции. При построении графика в координатах $(-\ln K)-(1/T)$ получается прямая линия, тангенс угла наклона которой равен $\Delta_r H^\ominus/R$.

при изменении температуры. Рассчитайте стандартную энтальпию реакции распада.

T/K	350	400	450	500
K	3.98×10^{-4}	1.41×10^{-2}	1.86×10^{-1}	1.48

Методика решения. Если предположить независимость энтальпии реакции от температуры в исследуемом интервале, то, согласно уравнению (9.266), график зависимости $-\ln K$ от $1/T$ будет представлять собой прямую, тангенс угла наклона которой равен $\Delta_r H^\ominus/R$.

Ответ. Заполним следующую таблицу:

T/K	350	400	450	500
$(10^3 \text{ K})/T$	2.86	2.50	2.22	2.00
$-\ln K$	7.83	4.26	1.68	-0.39

Рассчитанные точки изображены на рис. 9.8. Тангенс угла наклона аппроксимирующей прямой равен $+9.6 \times 10^3$, поэтому

$$\Delta_r H^\ominus = (+9.6 \times 10^3 \text{ K}) \times R = +80 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Примечание. Это некалориметрический метод определения $\Delta_r H^\ominus$. Недостатком его является то, что на самом деле энтальпия реакции зависит от температуры, так что на графике не получается идеальная прямая. Однако во многих случаях зависимость энтальпии от температуры настолько слабая, что линия очень близка к прямой. Этот метод не относится к особо точным, но часто он оказывается единственным доступным методом определения энтальпии реакции.

Упражнение 9.5. Константа равновесия реакции $2\text{SO}_2(\text{газ}) + \text{O}_2(\text{газ}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{газ})$ равна 4.0×10^{24} при 300 К, 2.5×10^{10} при 500 К и 3.0×10^4 при 700 К. Оцените энтальпию реакции при 500 К.

$[-200 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}]$

б) Расчет значения K при различных температурах

Чтобы найти значение константы равновесия при температуре T_2 , если известна величина K_1 при температуре T_1 , надо проинтегрировать уравнение (9.26б) в указанных пределах:

$$\ln K_2 - \ln K_1 = -\frac{1}{R} \int_{1/T_1}^{1/T_2} \Delta_r H^\ominus d \left(\frac{1}{T} \right). \quad (9.27)$$

Если предположить, что в рассматриваемом интервале температур $\Delta_r H^\ominus$ практически не изменяется, величину энтальпии реакции можно вынести за знак интеграла. В этом случае

$$\ln K_2 - \ln K_1 = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (9.28)$$

Пояснение 9.5.

Чтобы оценить константу равновесия реакции синтеза аммиака при 500 К, если известно ее значение при 298 К (6.1×10^5 ; реакция описывается уравнением (9.10)), воспользуемся величиной стандартной энтальпии образования аммиака, приведенной в табл. 2.6 приложения 3 (ч. 3). Энтальпия изучаемой реакции равна $\Delta_r H^\ominus = 2\Delta_f H^\ominus(\text{NH}_3, \text{газ})$; полагая эту величину неизменной в интересующем нас интервале температур, рассчитаем значение константы. Подставляя $\Delta_r H^\ominus = -92.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ в уравнение (9.28), находим

$$\begin{aligned} \ln K_2 &= \ln(6.1 \times 10^5) - \frac{(-92.2 \times 10^3 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1})}{8.3145 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}} \left(\frac{1}{500 \text{ К}} - \frac{1}{298 \text{ К}} \right) \\ &= -1.71, \end{aligned}$$

откуда следует, что $K_2 = 0.18$.

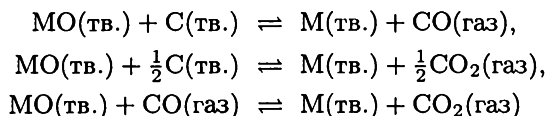
Упражнение 9.6. Константа равновесия реакции $\text{N}_2\text{O}_4(\text{газ}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{газ})$ была рассчитана в упражнении 9.1. Оцените ее значение при 100 °С.

[15]

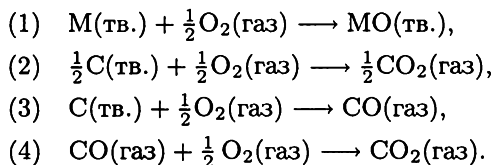
Информация о температурных зависимостях констант равновесия различных реакций может быть использована при расчетах лабораторных и технологических процессов. Например, химики-синтетики, располагая подобной информацией, могут повлиять на выход продукта, изменяя температуру реакционной смеси. Подбирая оптимальную температуру (при которой существенно различаются константы равновесия конкурирующих реакций), можно оптимизировать условия восстановления оксидов до металлов с помощью углерода или СО (см. дополнение 9.2).

Дополнение 9.2. Выделение металлов из оксидов

Металлы могут быть получены из их оксидов при восстановлении углеродом или монооксидом углерода, если любое из равновесий



сдвинуто вправо (т. е. $K > 1$). Как будет показано ниже, для обсуждения условий реализации этих равновесий нам понадобятся термодинамические функции реакций



Температурные зависимости стандартных энергий Гиббса реакций (1)–(4) определяются величинами энтропий соответствующих реакций, поскольку $\frac{d\Delta_r G^\ominus}{dT} = -\Delta_r S^\ominus$. Так как в результате реакции (3) суммарное количество газа *увеличивается*, стандартная энтропия этой реакции характеризуется большим положительным значением; следовательно, $\Delta_r G^\ominus$ резко уменьшается с увеличением температуры. В реакции (4) суммарное количество газа *уменьшается*, поэтому $\Delta_r G^\ominus$ резко возрастает при повышении температуры. В реакции (2) количество газа остается неизменным, поэтому изменение энтропии мало, и $\Delta_r G^\ominus$ слабо зависит от температуры. Эти соображения поясняются рисунком Д9.1, получившим название **диаграммы Эллингхэма**. Обратите внимание, что уменьшение $\Delta_r G^\ominus$ соответствует подъему линий.

При комнатной температуре преобладает энтальпийный вклад в $\Delta_r G^\ominus$ ($T\Delta_r S^\ominus$ относительно невелико), поэтому последовательность, в которой возрастает $\Delta_r G^\ominus$ в ряду оксидов, совпадает с аналогичным рядом для $\Delta_r H^\ominus$ (Al_2O_3 наиболее экзотермичное соединение, Ag_2O — наименее). Значения стандартных энтропий реакций окисления для всех металлов близки, так как в результате этих реакций расходуется газообразный кислород и образуется компактный твердый оксид. В результате температурные зависимости энергий Гиббса реакций окисления металлов аналогичны; на диаграмме все прямые имеют приблизительно одинаковый наклон. Перегибы при более высоких температурах соответствуют испарению металлов (менее выраженные перегибы относятся к температурам плавления металлов и оксидов).

Полнота восстановления оксида определяется соотношением степеней связывания кислорода углеродом и металлом. Стандартные энергии Гиббса реакций восстановления можно выразить через стандартные энергии Гиббса

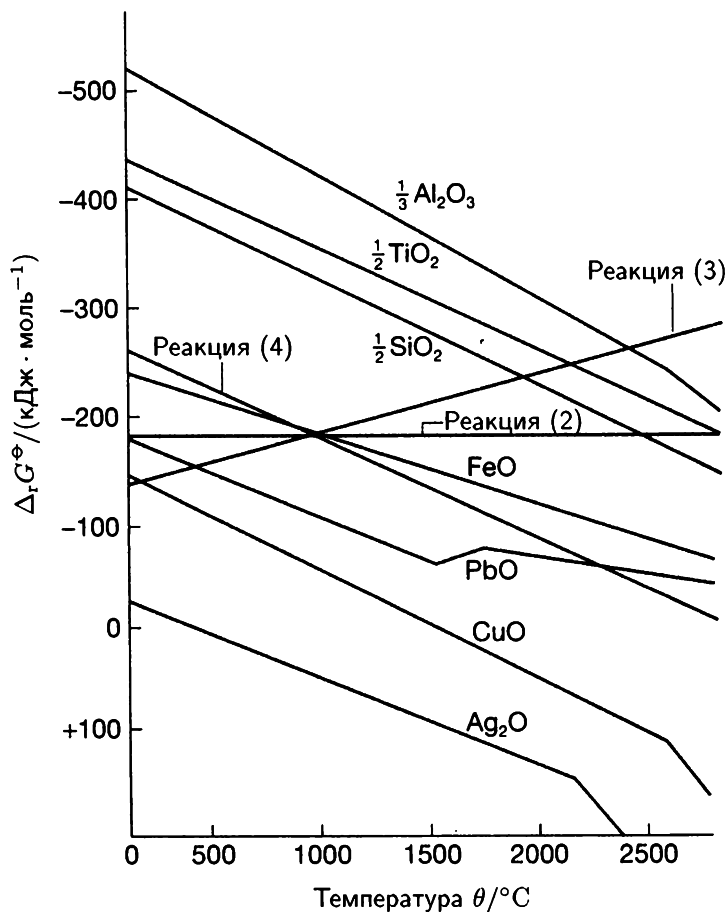
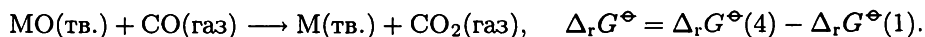
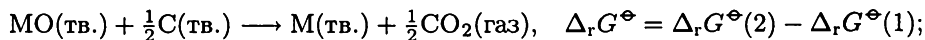
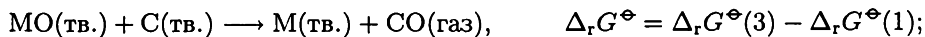


Рис. Д9.1. Диаграмма Эллингхэма для восстановления металлов из оксидов. Заметьте, что самой верхней кривой на диаграмме соответствует наибольшее по абсолютной величине отрицательное значение $\Delta_r G^\ominus$.

записанных выше реакций окисления:



Равновесие сдвигается вправо, если $\Delta_r G^\ominus < 0$. В этом случае линия, соответствующая реакции (1), расположена ниже (т. е. большие положительные значения энергии Гиббса) линии, описывающей одну из реакций (2)–(4).

С помощью диаграммы можно установить возможность самопроизвольного восстановления оксида до металла при любой температуре: спонтанно протекает та реакция, соответствующая линия которой расположена на диаграмме

Эллингхэма ниже, так как в этом случае суммарная реакция имеет $\Delta_r G^\ominus < 0$. Например, CuO можно восстановить до Cu при любой температуре выше комнатной. Оксид серебра Ag_2O распадается при нагревании до 200°C даже в отсутствие углерода, так как при этом стандартная энергия Гиббса реакции (1) становится положительной (самопроизвольно протекает обратная реакция). Напротив, Al_2O_3 не удается восстановить углеродом, пока температура не достигнет 2300°C .

Вопросы для обсуждения

1. С помощью диаграммы Эллингхэма определите наименьшую температуру, при которой оксид цинка может быть восстановлен углеродом до металла.
2. Как с помощью диаграммы Эллингхэма определить, будет ли один металл восстанавливать оксид другого?

Дополнительная литература

- H.-G. Lee. *Chemical thermodynamics for metals and materials*. Imperial College Press, London (1999).
- D. L. Jonson and G. B. Stracher (eds.) *Thermodynamic loop applications in materials systems*. Minerals, Metals, and Materials Society, Warrendale (1995).

9.5. Влияние pH на положение равновесия

Один из наиболее важных примеров химических равновесий — это кислотно-основное равновесие в растворе. Равновесие с переносом протона, характерное для растворов кислот и оснований Брэнстеда¹⁾, устанавливается очень быстро (в течение нескольких наносекунд), и оно очень чувствительно к изменению pH, определяемого соотношением

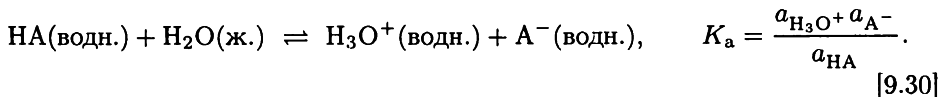
$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}_3\text{O}^+}, \quad (9.29)$$

где H_3O^+ — ион гидроксония, представляющий собой форму существования протона в водном растворе. При низких концентрациях активность иона гидроксония приблизительно равна его моляльной или молярной концентрации, поэтому определение pH можно рассматривать как способ нахождения концентрации ионов гидроксония. Однако многие термодинамические величины сами по себе зависят от pH, так что не всегда требуется устанавливать дополнительные соотношения или принимать какие-либо допущения.

¹⁾ Из курса общей химии известно, что кислота Брэнстеда — донор протонов, а основание Брэнстеда — акцептор протонов.

а) Кислотно-основное равновесие в воде

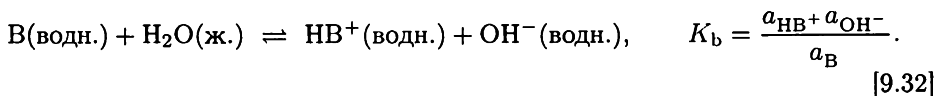
Чтобы обсуждать влияние рН на равновесие реакций с переносом протона, необходимо ввести три константы равновесия. Одна из них — константа кислотности K_a :



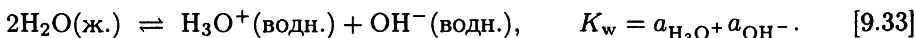
В справочных изданиях обычно приводят не константы кислотности K_a , а их отрицательные логарифмы pK_a :

$$pK_a = -\lg K_a. \quad [9.31]$$

Вторая необходимая нам константа — константа основности K_b . При растворении основания В в воде устанавливается следующее равновесие:



Третье равновесие, представляющее интерес, — автопротолиз воды:



При 25 °С $K_w = 1.008 \times 10^{-14}$ ($pK_w = 14.00$), что свидетельствует о слабой ионизации молекул воды. Если ввести $p\text{ОН} = -\lg a_{\text{OH}^-}$ по аналогии с рН, из предыдущего уравнения получим

$$pK_w = p\text{Н} + p\text{ОН}. \quad (9.34)$$

Перемножая выражения для K_a и K_b , получим соотношение, связывающее между собой константу кислотности сопряженной кислоты HB^+ и константу основности В:

$$K_a K_b = K_w. \quad (9.35)$$

Такое же равенство получается и для константы кислотности НА и константы основности сопряженного основания A^- . В любом случае в элементарных расчетах обычно заменяют активности численными значениями молярных концентраций.

б) рН растворов кислот и оснований

Разница в поведении слабых и сильных кислот и оснований может быть пояснена с помощью кривых, изображенных на рис. 9.9: сильные кислоты и основания — это такие соединения, для которых минимум энергии Гиббса раствора расположен вблизи продуктов (ионизированных форм); слабые кислоты и основания — такие соединения, у которых минимум энергии Гиббса раствора приходится на составы, близкие к реагентам (неионизированным формам). Считая, что в случае слабых кислот и оснований степень диссоциации очень

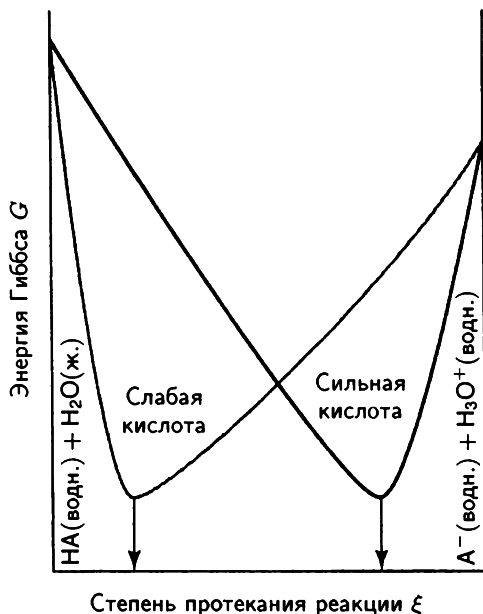


Рис. 9.9. Минимум энергии Гиббса раствора слабой кислоты расположен вблизи HA, так что при равновесии депротонировано очень небольшое количество кислоты. В случае сильной кислоты минимум смещен в сторону продуктов, в результате наблюдается практически полная депротонизация.

мала, можно принять, что молярные концентрации HA и B не отличаются от их номинальных значений. Более того, поскольку молярные концентрации частиц, образующихся при переносе протона, равны (с хорошей степенью точности)¹⁾, выражение для K_a (9.30) можно упростить²⁾

$$K_a \approx \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{HA}]}, \quad \text{или} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] \approx (K_a[\text{HA}])^{1/2}.$$

Логарифмируя обе части этого уравнения и умножая на -1 , получаем

$$\text{pH} \approx \frac{1}{2}\text{p}K_a - \frac{1}{2}\lg[\text{HA}]. \quad \{9.36\}$$

Аналогичное равенство можно получить из уравнения (9.32) для pH раствора слабого основания. Уравнение (9.32) используется для определения pOH, а с помощью соотношения (9.34) от pOH переходят к pH, в результате чего получается следующее выражение:

$$\text{pH} \approx \text{p}K_w - \frac{1}{2}\text{p}K_b + \frac{1}{2}\lg[B]. \quad \{9.37\}$$

в) Кислотно-основное титрование

Предположим, что проводится титрование раствора слабой кислоты объема V_A и номинальной концентрации A_0 (титруемый раствор) раствором сильного основания MOH молярной концентрации B (титрант). В стехиометрической

¹⁾ Это значит, что в растворе кислоты $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [A^-]$, а в растворе основания $[\text{OH}^-] \approx [\text{HB}^+]$.

²⁾ Как и прежде, нумерация формул в фигурных скобках означает, что действия производятся с безразмерными величинами.

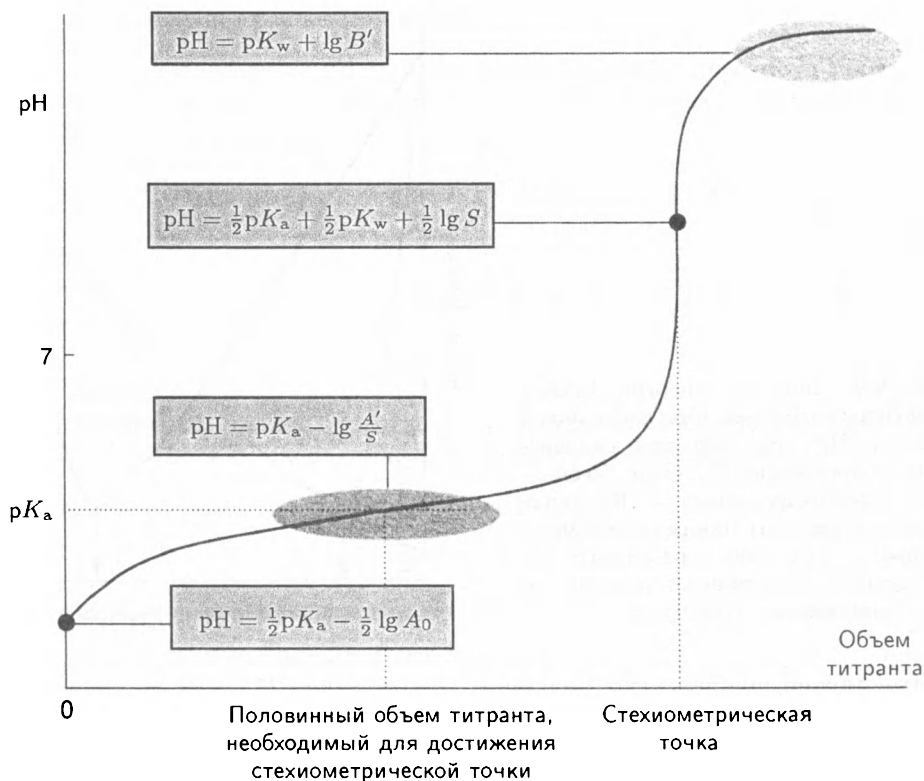


Рис. 9.10. Кривая pH-метрического титрования слабой кислоты сильным основанием и уравнения, используемые для расчета различных участков этой кривой.

точке титрования¹⁾ надо добавить такое количество титранта, чтобы количество слабой кислоты точно соответствовало количеству сильного основания.

Задача исследователя — рассчитать pH раствора на каждой стадии титрования. В принципе, может быть получено «точное» решение этой задачи (см. ниже), но также имеет смысл показать, какие приближения можно принимать на каждом этапе расчетов. «Точная» pH-кривая изображена на рис. 9.10; в тексте далее выводятся формулы, аппроксимирующие различные участки этой кривой.

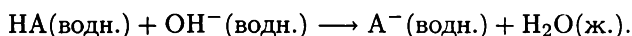
Когда объем титранта V_B добавлен к титруемому раствору, полный объем последнего увеличивается до $V = V_A + V_B$. Для упрощения дальнейших выкладок примем ряд допущений. Поскольку кислота слабая, количество HA в растворе существенно превышает количество ионов A^- . Кроме того, когда присутствует кислота HA , количество создаваемых ею ионов гидроксония гораздо больше, чем их образуется при автопротолизе воды. Наконец, если основание взято в избытке, количество порождаемых им ионов OH^- значительно превышает количество ионов OH^- , образующихся при автопротолизе.

¹⁾ Стехиометрическую точку до сих пор часто называют точкой эквивалентности.

В начале титрования титруемый раствор представляет собой раствор слабой кислоты, поэтому для оценки рН можно использовать уравнение (9.36):

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \lg A_0. \quad \{9.38\}$$

При добавлении некоторого количества основания (недостаточного для достижения стехиометрической точки) концентрация ионов A^- создается практически полностью в результате диссоциации соли, образующейся в ходе реакции



На этой стадии вполне допустимо пренебречь очень незначительным количеством ионов A^- , которые дает непрореагировавшая кислота. Следовательно, $[A^-] = S$, где S — молярная концентрация соли, образующейся в результате реакции между HA и титрантом. Число оставшихся молекул HA равно исходному количеству частиц $A_0 V_A$ за вычетом числа молекул, превратившихся в соль при добавлении основания, поэтому молярная концентрация HA равна $A' = \frac{A_0 V_A}{V} - S$. При таком расчете оказываются неучтенными незначительные потери HA вследствие ионизации молекул кислоты в растворе. Таким образом, получаем¹⁾

$$K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} \approx \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} S}{A'}. \quad (9.39)$$

Логарифмируя обе части уравнения (9.39), приходим к выражению

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{A'}{S}, \quad (9.40)$$

которое называют **уравнением Хендерсона—Хассельбаха**. Если учесть, что A' — молярная концентрация кислоты в растворе, а S — молярная концентрация основания, то это уравнение можно записать в более общем виде

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{[\text{кислота}]}{[\text{основание}]}. \quad (9.41)$$

Когда молярные концентрации кислоты и соли (действующей как основание) равны,

$$\text{pH} = \text{p}K_a. \quad (9.42)$$

Таким образом, значение $\text{p}K_a$ кислоты можно определять непосредственно по результатам измерений рН смеси. На практике поступают следующим образом: снимают кривую титрования, а затем находят точку, соответствующую половинному объему титранта, необходимому для достижения стехиометрической точки (рис. 9.10).

¹⁾ Сделано не вполне корректное предположение, что коэффициент активности ионов A^- близок к 1.

В стехиометрической точке количество ионов H_3O^+ определяется равновесием реакции автопротолиза, а дополнительное количество OH^- -ионов появляется в результате равновесного переноса протонов от H_2O к A^- . Так как при этом образуется малое количество кислоты HA , концентрация ионов A^- практически совпадает с концентрацией соли, и можно написать $[\text{A}^-] \approx S$. Количество ионов OH^- , образующихся в реакции переноса протонов, значительно превосходит число гидроксид-ионов, появляющихся в результате автопротолиза воды, так что можно считать $[\text{HA}] \approx [\text{OH}^-]$:

$$K_b = \frac{a_{\text{HA}} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{A}^-}} \approx \frac{[\text{OH}^-]^2}{S}.$$

Константу равновесия реакции протолиза основания можно выразить через константу кислотности сопряженной кислоты HA с помощью уравнения $K_a K_b = K_w$, так что

$$[\text{OH}^-] \approx \left(\frac{SK_w}{K_a} \right)^{1/2} \quad \{9.43\}$$

Логарифмируя обе части этого уравнения и умножая их на -1 , а также учитывая, что $\text{pH} = \text{p}K_w - \text{pOH}$, получаем

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}K_a + \frac{1}{2}\text{p}K_w + \frac{1}{2}\lg S. \quad \{9.44\}$$

Аналогичное выражение для pH в стехиометрической точке при титровании слабого основания сильной кислотой имеет вид

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}K_a - \frac{1}{2}\lg S. \quad \{9.45\}$$

Пояснение 9.6.

Стехиометрическая точка при титровании 25.00 мл раствора 0.100 М HClO (водн.) раствором 0.100 М NaOH (водн.) соответствует молярной концентрации NaClO 0.050 моль \cdot л $^{-1}$ (так как объем раствора увеличился от 25.00 до 50.00 мл). Следовательно, в стехиометрической точке

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \times 7.43 + \frac{1}{2} \times 14.00 + \frac{1}{2} \lg 0.0050 = 10.1.$$

Упражнение 9.7. Оцените pH в стехиометрической точке при титровании 25.00 мл раствора 0.200 М NH_3 (водн.) раствором 0.300 М HCl (водн.).

{5.1}

Если добавлено слишком много основания, так что стехиометрическая точка оказывается пройденной, pH раствора определяется избытком присутствующего в смеси основания. Учитывая, что $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$, и обозначив молярную концентрацию избыточного основания как B' , последнее выражение можно переписать в виде

$$\text{pH} = \text{p}K_w + \lg B'. \quad \{9.46\}$$

В этом выражении, как и во всех предшествующих случаях, при расчете молярной концентрации необходимо учитывать разбавление, т. е. изменение объема титруемого раствора при добавлении к нему титранта.

г) «Точная» форма кривой рН

В предыдущем разделе при аналитическом описании рН-кривой учитывалось, что рН раствора определяется в основном количеством преобладающих частиц одного сорта, так что для оценки рН в любой точке кривой приходилось делать некоторые допущения. На самом деле в этом нет особой необходимости; более того, в настоящее время не составляет большого труда получить и решить «точное» уравнение для определения рН раствора. Слово «точное» берется в кавычки, так как одно серьезное допущение все же остается — активности приравниваются молярным концентрациям. Как будет показано в обосновании 9.4, на каждой стадии титрования

$$\nu = \frac{K_a A_0 [\text{H}_3\text{O}^+] + (K_w - [\text{H}_3\text{O}^+]^2) ([\text{H}_3\text{O}^+] + K_a)}{([\text{H}_3\text{O}^+] + K_a) ([\text{H}_3\text{O}^+]^2 + B_0 [\text{H}_3\text{O}^+] - K_w)}, \quad \nu = \frac{V_B}{V_A}. \quad (9.47)$$

Обоснование 9.4.

Приведем пять соотношений, включающих концентрации существующих в растворе частиц:

- а) условие электронейтральности: $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{M}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$, M^+ из добавленного основания;
- б) условие материального баланса: $[\text{A}^-] + [\text{HA}] = \frac{A_0 V_A}{V_A + V_B}$, где V_A — начальный (фиксированный) объем кислоты, V_B — объем добавляемого титранта;
- в) концентрация M^+ : $[\text{M}^+] = \frac{B_0 V_B}{V_A + V_B}$;
- г) диссоциация кислоты HA : $[\text{HA}] K_a = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{A}^-]$;
- д) автопротолиз: $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$.

Напишем условие б) через $[\text{H}_3\text{O}^+]$ и $[\text{A}^-]$, используя соотношение г), чтобы исключить $[\text{HA}]$:

$$[\text{A}^-] = \frac{A_0 K_a V_A}{(V_A + V_B) ([\text{H}_3\text{O}^+] + K_a)}.$$

Затем воспользуемся полученным соотношением, а также условиями в) и д) для исключения $[\text{OH}^-]$:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{B_0 V_B}{V_A + V_B} = \frac{A_0 K_a V_A}{(V_A + V_B) ([\text{H}_3\text{O}^+] + K_a)} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Теперь надо выполнить некоторые алгебраические преобразования: умножим последнее выражение на $(V_A + V_B)[\text{H}_3\text{O}^+]$ и разделим на V_A . Обозначив $\nu = V_B/V_A$ и выполнив элементарные действия, приходим к уравнению (9.47).

Уравнение (9.47) — кубическое уравнение относительно концентрации ионов гидроксония. Современное программное обеспечение позволяет строить графики таких функций. На рис. 9.11 приведены рассчитанные по этой формуле значения рН в зависимости от объема добавляемого титранта при различных значениях K_a . Видно, что эти кривые имеют точно такую же форму, как и предполагалось ранее при различных допущениях.

Таблица 9.1. Константы кислотности в воде при 298 К^{а)}

	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}
Уксусная кислота CH_3COOH	4.76		
Ион аммония NH_4^+	9.25		
Угольная кислота H_2CO_3	6.35	10.33	
Циановодородная кислота HCN	9.31		
Фосфорная кислота H_3PO_4	2.16	7.21	12.32

а) Дополнительные данные приведены в приложении 3 (ч. 3).

Следовательно, необходимо знать константу кислотности pK_{a2} для H_3PO_4 , значение которой (7.21) приведено в табл. 9.1. Тогда, подставляя значения $A' = 0.200$ моль \cdot л⁻¹ и $S = 0.100$ моль \cdot л⁻¹ в уравнение (9.40), можно рассчитать рН раствора:

$$\text{pH} = 7.21 - \lg \frac{0.200}{0.100} = 6.91.$$

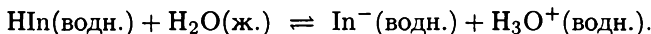
Получается, что такой буферный раствор будет иметь рН = 7.

Упражнение 9.8. Рассчитайте рН водного буферного раствора, содержащего 0.100 моль \cdot л⁻¹ NH_3 и 0.200 моль \cdot л⁻¹ NH_4Cl .

[8.95; более реалистично: 9]

е) Использование равновесия для определения изменения рН: индикаторы

Резкое изменение рН вблизи стехиометрической точки титрования лежит в основе использования кислотно-основных индикаторов. Обычно **кислотно-основными индикаторами** служат сложные водорастворимые слабые органические кислоты, которые могут существовать в форме различающихся по цвету кислоты (HIn) или сопряженного основания (In^-). В растворе обе формы находятся в равновесии:



Если принять обычное допущение, что раствор настолько разбавлен, что активность воды равна 1, то константу равновесия этой реакции можно написать в виде

$$K_{\text{In}} = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{In}^-}}{a_{\text{HIn}}}. \quad (9.48)$$

Соотношение между кислотной и основной формами при заданном значении рН можно получить, преобразуя это выражение:

$$\lg \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \approx pK_{\text{In}} - \text{pH}. \quad (9.49)$$

Следовательно, когда рН меньше pK_{In} , индикатор существует преимущественно в форме кислоты и имеет соответствующий цвет; когда рН больше pK_{In} ,

индикатор находится в форме основания. **Конечной точке** отвечает рН раствора, при котором обе формы присутствуют в равных количествах, что реализуется при $\text{pH} = \text{p}K_{\text{In}}$.

Вблизи стехиометрической точки кислотно-основного титрования рН резко изменяется на несколько единиц, и при прохождении значения $\text{p}K_{\text{In}}$ происходит заметное изменение цвета. В удачно подобранных индикаторах конечная точка совпадает со стехиометрической точкой титрования.

Следует проявлять осмотрительность при использовании индикаторов, меняющих цвет в зависимости от типа титрования. Так, при титровании слабых кислот сильными основаниями значения рН, соответствующие стехиометрической точке титрования, определяются по уравнению (9.44); следовательно, надо выбирать индикаторы, изменяющие цвет именно при таких рН. Вообще говоря, если стехиометрическая точка лежит при $\text{pH} > 7$, надо использовать индикаторы с $\text{p}K_{\text{In}} > 7$. Аналогично, при титровании сильных кислот слабыми основаниями следует выбирать индикаторы, изменяющие цвет вблизи значений рН, определяемых уравнением (9.45). При этом стехиометрическая точка титрования лежит при $\text{pH} < 7$, поэтому для индикатора должно выполняться условие $\text{p}K_{\text{In}} < 7$.

Перечень основных понятий

Самопроизвольные химические реакции

9.1 Минимум энергии Гиббса

- степень протекания реакции (ξ): при изменении химической переменной на конечную величину $\Delta\xi$ количество реагирующего вещества А изменяется от n_A до $n_A - \Delta\xi$
- энергия Гиббса реакции $\Delta_r G$ — наклон кривой зависимости энергии Гиббса системы от степени протекания реакции: $\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T}$
- связь между $\Delta_r G$ и химическими потенциалами составляющих веществ: $\Delta_r G = \mu_B - \mu_A$
- условие равновесия: $\Delta_r G = 0$
- экзергоническая реакция — реакция, для которой $\Delta_r G < 0$; такие реакции могут использоваться для осуществления других процессов
- эндергоническая реакция — реакция, для которой $\Delta_r G > 0$

9.2 Описание равновесия

- общая форма записи реакции: $0 = \sum_j \nu_j J$
- отношение текущих концентраций реагентов и продуктов $Q = \prod_j a_j^{\nu_j}$
- стандартная энергия Гиббса реакции $\Delta_r G^\ominus$
- связь константы равновесия K с $\Delta_r G^\ominus$: $\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$

- общее выражение для $\Delta_r G$ на каждой стадии химической реакции: $\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q$
- $\Delta_r G^\ominus$, выраженная через энергии Гиббса образования реагентов и продуктов: $\Delta_r G^\ominus = \sum_{\text{продукты}} \nu \Delta_f G^\ominus - \sum_{\text{реагенты}} \nu \Delta_f G^\ominus = \sum_J \nu_J \Delta_f G^\ominus(J)$
- термодинамическая константа равновесия — константа равновесия, выраженная через активности (или летучести): $K = \left(\prod_J a_J^{\nu_J} \right)_{\text{равновесие}}$
- соотношение между константами равновесия: $K = K_\gamma K_b$
- равновесие в биохимических системах: $\Delta_r G^\oplus = \Delta_r G^\ominus + 7\nu RT \ln 10$

Влияние условий протекания реакции на положение равновесия

- отсутствие влияния катализатора

9.3 Влияние давления на положение равновесия

- влияние изменения давления на K : $\left(\frac{\partial K}{\partial p} \right)_T = 0$
- влияние давления на состав
- принцип Ле-Шателье: если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывать воздействие, то в системе происходят изменения, стремящиеся минимизировать это воздействие

9.4 Влияние температуры на положение равновесия

- влияние температуры и принцип Ле-Шателье: увеличение температуры способствует смещению равновесия в сторону образования исходных веществ в случае экзотермической реакции и образования продуктов в случае эндотермической реакции
- уравнение Вант-Гоффа и изменение K с температурой: $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\ominus}{RT^2}$
- выражение константы равновесия при одной температуре через ее значение при другой температуре: $\ln K_2 - \ln K_1 = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

9.5 Влияние pH на положение равновесия

- pH раствора: $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}_3\text{O}^+}$
- константа кислотности $K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}}$
- величина $\text{p}K_a = -\lg K_a$
- константа основности $K_b = \frac{a_{\text{HB}^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{B}}}$
- соотношение между K_a и K_b : $K_a K_b = K_w$
- константа автопротолиза воды $K_w = a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-}$
- соотношение между pH и pOH: $\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w$
- pH раствора слабой кислоты: $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \lg [\text{HA}]$

- изменения рН в процессе титрования (см. рис. 9.10)
- рН раствора слабого основания: $\text{pH} = \text{p}K_{\text{w}} - \frac{1}{2}\text{p}K_{\text{b}} + \frac{1}{2}\lg [\text{B}]$
- уравнение Хендерсона—Хассельбаха: $\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}} - \lg \frac{[\text{кислота}]}{[\text{основание}]}$
- рН в стехиометрической точке титрования слабой кислоты сильным основанием: $\text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}K_{\text{a}} + \frac{1}{2}\text{p}K_{\text{w}} + \frac{1}{2}\lg S$
- рН после прохождения стехиометрической точки
- буферное действие — способность раствора сохранять рН при добавлении небольших количеств сильной кислоты или сильного основания
- кислотно-основные индикаторы — водорастворимые слабокислые органические молекулы, которые могут существовать в форме кислоты (HIn) или сопряженного основания (In^-), различающихся по цвету
- константа индикатора $K_{\text{In}} = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{In}^-}}{a_{\text{HIn}}}$
- выбор индикатора: $\text{p}K_{\text{In}} \approx \text{pH}$ в стехиометрической точке

Дополнительная литература

Статьи общего характера

- R. T. Allsop and N. H. George, Le Chatelier — a redundant principle? *Educ. in Chem.* **21**, 54 (1984).
- K. Anderson, Practical calculation of the equilibrium constant and the enthalpy of reaction at different temperatures. *J. Chem. Educ.* **71**, 474 (1994).
- S. Chaston. Thermodynamic diagrams. *J. Chem. Educ.* **76**, 216 (1999).
- N. C. Craig, The chemists' delta. *J. Chem. Educ.* **64**, 668 (1987).
- R. deLevie, Explicit expression of the general form of the titration curve in terms of concentration: Writing a single closed-form expression for the titration curve for a variety of titrations without using approximations or segmentation. *J. Chem. Educ.* **70**, 209 (1993).
- M. Deumière, B. Boullil, and O. Henri-Rousseau, On the minimum of the Gibbs free energy involved in chemical equilibrium: Some further comments on the stability of the system. *J. Chem. Educ.* **64**, 201 (1987).
- A. Dumon, A. Lichanot, and E. Poquet, Describing chemical transformation: From the extent of reaction ξ to the reaction advancement ratio χ . *J. Chem. Educ.* **70**, 29 (1993).
- J. Gold and V. Gold, Le Chatelier's principle and the laws of van't Hoff. *Educ. in Chem.* **22**, 82 (1985).
- H. R. Kemp, The effect of temperature and pressure on equilibria: A derivation of the van't Hoff rules. *J. Chem. Educ.* **64**, 482 (1987).
- S. R. Logan, Entropy of mixing and homogeneous equilibria. *Educ. in Chem.* **25**, 44 (1988).
- J. J. MacDonald, Equilibrium, free energy, and entropy: Rates and differences. *J. Chem. Educ.* **67**, 380 (1990).
- J. J. MacDonald, Equilibria and ΔG^\ominus . *J. Chem. Educ.* **67**, 745 (1990).
- R. M. Rosenberg and I. M. Klotz, Spontaneity and the equilibrium constant: advantages of the Plank function. *J. Chem. Educ.* **76**, 1448 (1999).
- G. Schmitz, The uncertainty of pH. *J. Chem. Educ.* **71**, 117 (1994).
- M. J. Schultz, Why equilibrium? Understanding the role of entropy of mixing. *J. Chem. Educ.* **76**, 1391 (1999).

- R. S. Treptow, Free energy versus extent of reaction: understanding the difference between ΔG and $\partial G/\partial \xi$. *J. Chem. Educ.* **73**, 51 (1996).
- H. Xijun and Y. Xiuping, Influences of temperature and pressure on chemical equilibrium in non-ideal systems. *J. Chem. Educ.* **68**, 295 (1991).

Учебники и справочные издания

- M. J. Blandamer, *Chemical equilibria in solution*. Ellis Horwood/Prentice Hall, Hemel Hempstead (1992).
- W. A. Cramer and D. A. Knaff, *Energy transduction in biological membranes, a textbook of bioenergetics*. Springer Verlag, New York (1990).
- W. E. Dasent, *Inorganic energetics*. Cambridge University Press (1982).
- K. Denbigh, *The principles of chemical equilibrium, with applications in chemistry and chemical engineering*. Cambridge University Press (1981).
- R. N. Goldberg and Y. B. Tewari, Thermodynamics of enzyme-catalyzed reactions. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. Part 1: **22**, 515 (1993). Part 2: **23**, 547 (1994). Part 3: **23**, 1035 (1994). Part 4: **24**, 1669 (1995). Part 5: **24**, 1765 (1995).
- F. M. Harold, *The vital force: a study of bioenergetics*. W. H. Freeman and Co., New York (1986).
- R. Holub and P. Vónka, *The chemical equilibrium of gaseous system*. Reidel, Boston (1976).
- D. A. Johnson, *Some thermodynamic aspects of inorganic chemistry*. Cambridge University Press (1982).
- W. R. Smith and R. W. Missen, *Chemical reaction equilibrium analysis*. Wiley, New York (1982).

Упражнения

Вопросы

- 9.1a Объясните, как смешение реагентов и продуктов влияет на положение химического равновесия.
- 9.16 Объясните, в каких случаях термодинамическая константа равновесия изменяется в зависимости от давления и температуры иначе, чем константа равновесия, выраженная через парциальные давления.
- 9.2a Предложите термодинамическое объяснение правила Ле-Шателье.
- 9.26 Предложите физическую интерпретацию температурной зависимости константы равновесия, описываемой уравнением Вант-Гоффа.
- 9.3a опишите изменение pH раствора при титровании слабой кислоты сильным основанием.
- 9.36 опишите изменение pH раствора при титровании слабого основания сильной кислотой.
- 9.4a Какие допущения принимаются при выводе уравнения Хендерсона—Хассельбаха?
- 9.46 опишите, как действуют буферы и индикаторы.

Задачи

- 9.5а** Константа равновесия реакции изомеризации *цис*-2-бутена в *транс*-2-бутен равна $K = 2.07$ при 400 К. Рассчитайте стандартную энергию Гиббса реакции.
- 9.5б** Константа равновесия реакции диссоциации Br_2 при 1600 К равна $K = 0.255$. Рассчитайте стандартную энергию Гиббса реакции.
- 9.6а** Стандартная энергия Гиббса реакции изомеризации *цис*-2-пентена в *транс*-2-пентен при 400 К равна $-3.67 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитайте константу равновесия реакции изомеризации.
- 9.6б** Стандартная энергия Гиббса реакции распада CaCO_3 на CaO и CO_2 при 1173 К равна $+0.178 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитайте константу равновесия этой реакции.
- 9.7а** При 2257 К и общем давлении 1.00 атм вода диссоциирована на 1.77% в соответствии с уравнением реакции $2\text{H}_2\text{O}(\text{газ}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2(\text{газ}) + \text{O}_2(\text{газ})$. Рассчитайте (а) K , (б) $\Delta_r G^\ominus$, (в) $\Delta_r G$ при этой температуре.
- 9.7б** В соответствии с уравнением $\text{N}_2\text{O}_4(\text{газ}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{газ})$ степень диссоциации N_2O_4 α_e при 298 К и общем давлении 1.00 бар составляет 0.201. Рассчитайте (а) $\Delta_r G$, (б) K , (в) $\Delta_r G^\ominus$ при 298 К.
- 9.8а** Тетраоксид диазота при 25 °С и общем давлении 1.00 бар диссоциирован на 18.46% в соответствии с уравнением реакции $\text{N}_2\text{O}_4(\text{газ}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{газ})$. Рассчитайте (а) K при 25 °С, (б) $\Delta_r G^\ominus$, (в) K при 100 °С, если известно, что $\Delta_r H^\ominus = +57.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ в указанном температурном интервале.
- 9.8б** Молекулярный бром при 1600 К и 1.00 бар диссоциирован на 24%. Рассчитайте (а) K при 25 °С, (б) $\Delta_r G^\ominus$, (в) K при 2000 °С, если известно, что $\Delta_r H^\ominus = +112 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ в указанном температурном интервале.
- 9.9а** Используя информацию, приведенную в приложении 3 (ч. 3), рассчитайте стандартную энергию Гиббса и константу равновесия при (а) 298 К и (б) 400 К реакции $\text{PbO}(\text{тв.}) + \text{CO}(\text{газ}) \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{тв.}) + \text{CO}_2(\text{газ})$. Примите, что энтальпия реакции не зависит от температуры.
- 9.9б** Используя информацию, приведенную в приложении 3 (ч. 3), рассчитайте стандартную энергию Гиббса и константу равновесия при (а) 25 °С и (б) 50 °С реакции $\text{CH}_4(\text{газ}) + 3\text{Cl}_2(\text{газ}) \rightleftharpoons \text{CHCl}_3(\text{ж.}) + 3\text{HCl}(\text{газ})$. Примите, что энтальпия реакции не зависит от температуры.
- 9.10а** Для газовой реакции $2\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons 3\text{C} + 2\text{D}$ было обнаружено, что если смешать 1.00 моль А, 2.00 моля В и 1.00 моль D, то в равновесной смеси при 25 °С и общем давлении 1 бар будет находиться 0.90 молей С. Рассчитайте (а) мольную долю каждого вещества при равновесии, (б) K_x , (в) K и (г) $\Delta_r G^\ominus$.
- 9.10б** Для газовой реакции $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{D}$ было обнаружено, что если смешать 2.00 моля А, 1.00 моль В и 3.00 моля D, то в равновесной смеси при 25 °С и общем давлении 1 бар будет находиться 0.79 молей С. Рассчитайте (а) мольную долю каждого вещества при равновесии, (б) K_x , (в) K и (г) $\Delta_r G^\ominus$.
- 9.11а** Стандартная энтальпия реакции $\text{Zn}(\text{тв.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{газ}) \rightarrow \text{ZnO}(\text{тв.}) + \text{H}_2(\text{газ})$ практически постоянна ($+224 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) в интервале температур от 920 до 1280 К. Стандартная энергия Гиббса реакции при 1280 К равна $+33 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Оцените температуру, при которой константа равновесия станет больше 1.
- 9.11б** Стандартная энтальпия некоторой реакции практически постоянна ($+125 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) в интервале от 800 до 1500 К. Стандартная энергия Гиббса этой реакции при 1120 К равна $+22 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Оцените температуру, при которой константа равновесия станет больше 1.

- 9.12a** Температурная зависимость константы равновесия реакции $2\text{C}_3\text{H}_6(\text{газ}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{газ}) + \text{C}_4\text{H}_8(\text{газ})$ в интервале от 300 до 600 К может быть аппроксимирована выражением

$$\ln K = -1.04 - \frac{1088}{(T/\text{K})} + \frac{1.51 \times 10^5}{(T/\text{K})^2}.$$

Рассчитайте стандартную энтальпию и стандартную энтропию этой реакции при 400 К.

- 9.12b** Температурная зависимость константы равновесия некоторой реакции в интервале от 400 до 500 К может быть аппроксимирована выражением

$$\ln K = -2.04 - \frac{1176}{(T/\text{K})} + \frac{2.1 \times 10^7}{(T/\text{K})^3}.$$

Рассчитайте стандартную энтальпию и стандартную энтропию этой реакции при 450 К.

- 9.13a** Стандартная энергия Гиббса реакции изомеризации борнеола ($\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OH}$) в изоборнеол в газовой фазе при 503 К равна $+9.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитайте энергию Гиббса реакции, если смесь состоит из 0.15 моль борнеола и 0.30 моль изоборнеола при общем давлении 600 мм рт. ст.
- 9.13b** Равновесное давление H_2 над гетерогенной смесью твердого урана и его гидроксида UH_3 при 500 К составляет 1.04 мм рт. ст. Рассчитайте стандартную энергию Гиббса образования $\text{UH}_3(\text{тв.})$ при 500 К.
- 9.14a** Рассчитайте, как изменится в процентном отношении величина K_x реакции $\text{H}_2\text{CO}(\text{газ}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{газ}) + \text{H}_2(\text{газ})$ при увеличении общего давления от 1.0 до 2.0 бар при постоянной температуре.
- 9.14b** Рассчитайте, как изменится в процентном отношении величина константы равновесия K_x реакции $\text{CH}_3\text{OH}(\text{газ}) + \text{NOCl}(\text{газ}) \rightleftharpoons \text{HCl}(\text{газ}) + \text{CH}_3\text{NO}_2(\text{газ})$ при увеличении общего давления от 1.0 до 2.0 бар при постоянной температуре.
- 9.15a** Константа равновесия газофазной изомеризации борнеола ($\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OH}$) в изоборнеол при 503 К равна 0.106. Смесь, состоящую из 7.50 г борнеола и 14.0 г изоборнеола, нагревают в сосуде объемом 5.0 л до 503 К и выдерживают до установления равновесия. Рассчитайте мольные доли обоих веществ при равновесии.
- 9.15b** Константа равновесия реакции $\text{N}_2(\text{газ}) + \text{O}_2(\text{газ}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{газ})$ равна 1.69×10^{-3} при температуре 2300 К. Смесь, содержащую 5.0 г азота и 2.0 г кислорода, нагревают в сосуде объемом 1.0 л до 2300 К и выдерживают до установления равновесия. Рассчитайте мольную долю NO в равновесной смеси.
- 9.16a** Используя данные табл. 2.6 приложения 3 (ч. 3), определите, какие из приведенных ниже реакций имеют $K > 1$ при 298 К.
- $\text{HCl}(\text{газ}) + \text{NH}_3(\text{газ}) \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl}(\text{тв.}),$
 - $2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{тв.}) + 3\text{Si}(\text{тв.}) \rightleftharpoons 3\text{SiO}_2(\text{тв.}) + 4\text{Al}(\text{тв.}),$
 - $\text{Fe}(\text{тв.}) + \text{H}_2\text{S}(\text{газ}) \rightleftharpoons \text{FeS}(\text{тв.}) + \text{H}_2(\text{газ}).$
- 9.16b** Используя данные табл. 2.6 приложения 3 (ч. 3), определите, какие из приведенных ниже реакций имеют $K > 1$ при 298 К.
- $\text{FeS}_2(\text{тв.}) + 2\text{H}_2(\text{газ}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{тв.}) + 2\text{H}_2\text{S}(\text{газ}),$
 - $2\text{H}_2\text{O}_2(\text{ж.}) + \text{H}_2\text{S}(\text{газ}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ж.}) + 2\text{H}_2(\text{газ}).$
- 9.17a** Какие из реакций, перечисленных в задаче 9.16a, оказываются предпочтительными (в смысле увеличения K) при увеличении температуры и постоянном давлении?

- 9.17б** Какие из реакций, перечисленных в задаче 9.16б, оказываются предпочтительными (в смысле увеличения K) при увеличении температуры и постоянном давлении?
- 9.18а** При каком значении стандартной энтальпии реакции константа равновесия (а) удваивается, (б) уменьшается вдвое при увеличении температуры на 10 К при 298 К?
- 9.18б** При каком значении стандартной энтальпии реакции константа равновесия (а) удваивается, (б) уменьшается вдвое при увеличении температуры на 15 К при 310 К?
- 9.19а** Стандартная энергия Гиббса образования $\text{NH}_3(\text{газ})$ равна $-16.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 298 К. Какова энергия Гиббса реакции, если парциальные давления N_2 , H_2 и NH_3 (рассматриваемых как идеальные газы) составляют 3.0, 1.0 и 4.0 бар соответственно? В каком направлении реакция идет самопроизвольно в этом случае?
- 9.19б** При диссоциации NH_4Cl при 427°C давление пара составляет 608 кПа, но при увеличении температуры до 459°C оно возрастает до 1115 кПа. Рассчитайте (а) константу равновесия, (б) стандартную энергию Гиббса реакции, (в) стандартную энтальпию, (г) стандартную энтропию реакции диссоциации (все при 427°C). Примите, что пар ведет себя как идеальный газ и ΔH^\ominus и ΔS^\ominus не зависят от температуры в указанном температурном интервале.
- 9.20а** Оцените температуру, при которой распадается CaCO_3 (кальцит).
- 9.20б** Оцените температуру, при которой происходит дегидратация кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
- 9.21а** В средней точке титрования слабой кислоты сильным основанием pH оказался равным 5.40. (а) Определите константу кислотности и pK_a кислоты. (б) Найдите pH раствора, если концентрация кислоты составляет 0.015 М.
- 9.21б** В средней точке титрования слабой кислоты сильным основанием pH оказался равным 4.82. (а) Определите константу кислотности и pK_a кислоты. (б) Найдите pH раствора, если концентрация кислоты составляет 0.025 М.
- 9.22а** Рассчитайте pH (а) 0.10 М $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{водн.})$, (б) 0.10 М NaCH_3CO_2 , (в) 0.100 М $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{водн.})$.
- 9.22б** Рассчитайте pH (а) 0.10 М $\text{NaHCO}_2(\text{водн.})$, (б) 0.20 М $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{CO}_2$, (в) 0.150 М $\text{HCN}(\text{водн.})$.
- 9.23а** Рассчитайте pH в стехиометрической точке титрования 25.00 мл 0.100 М молочной кислоты 0.150 М раствором $\text{NaOH}(\text{водн.})$.
- 9.23б** Рассчитайте pH в стехиометрической точке титрования 25.00 мл 0.100 М хлористой кислоты 0.175 М раствором $\text{NaOH}(\text{водн.})$. Для хлористой кислоты $pK_a = 1.96$.
- 9.24а** Изобразите схематично pH-кривую раствора, содержащего 0.10 М $\text{NaCH}_3\text{CO}_2(\text{водн.})$ и переменное количество уксусной кислоты.
- 9.24б** Изобразите схематично pH-кривую раствора, содержащего 0.15 М $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{CO}_2(\text{водн.})$ и переменное количество бензойной кислоты.
- 9.25а** Используя данные табл. 9.1, выберите подходящие буферы с (а) $\text{pH} = 2.2$ и (б) $\text{pH} = 7.0$.
- 9.25б** Используя данные табл. 9.1, выберите подходящие буферы с (а) $\text{pH} = 4.6$ и (б) $\text{pH} = 10.8$.

Задания¹⁾

Расчетные задачи

- 9.1** Константа равновесия реакции $I_2(\text{тв.}) + Br_2(\text{газ}) \rightleftharpoons 2IBr(\text{газ})$ равна 0.164 при 25 °С. (а) Рассчитайте $\Delta_r G^\ominus$ этой реакции. (б) Газообразный бром вводят в сосуд, содержащий избыток кристаллического иода. Давление и температуру поддерживают постоянными — 0.164 атм и 25 °С. Рассчитайте равновесное парциальное давление $IBr(\text{газ})$. Примите, что весь бром находится в жидком состоянии, а давление пара иода пренебрежимо мало. (в) Как следует изменить расчеты, если учесть, что на самом деле при 25 °С иод имеет заметное давление пара?
- 9.2** Рассмотрим разложение метана $CH_4(\text{газ})$ на простые вещества $H_2(\text{газ})$ и $C(\text{тв., графит})$. (а) Рассчитайте константу равновесия при 298 К, если известно, что при этой температуре $\Delta_f H^\ominus(CH_4, \text{газ}) = -74.85 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $\Delta_f S^\ominus(CH_4, \text{газ}) = -80.67 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. (б) Допуская, что $\Delta_f H^\ominus$ не зависит от температуры, определите значение K при 50 °С. (в) Рассчитайте степень диссоциации α_e метана при 25 °С и общем давлении 0.010 бар. (г) Не проводя численных расчетов, объясните, как будет изменяться степень диссоциации метана при изменении давления и температуры.
- 9.3** Равновесное давление H_2 над гетерогенной смесью $U(\text{тв.})$ и $UH_3(\text{тв.})$ в интервале температур от 450 до 715 К можно аппроксимировать выражением

$$\ln(p/\text{Па}) = 69.32 - \frac{1.464 \times 10^4}{T/\text{К}} - 5.65 \ln(T/\text{К}).$$

Получите выражение для стандартной энтальпии образования $UH_3(\text{тв.})$ и с его помощью рассчитайте $\Delta_r C_p^\ominus$.

- 9.4** Степень диссоциации α_e $CO_2(\text{газ})$ на $CO(\text{газ})$ и $O_2(\text{газ})$ при высоких температурах изменяется следующим образом:

$T/\text{К}$	1395	1443	1498
$\alpha_e/10^{-4}$	1.44	2.50	4.71

Считая, что $\Delta_r H^\ominus$ остается постоянным в этом температурном интервале, определите значения K , $\Delta_r G^\ominus$, $\Delta_r H^\ominus$ и $\Delta_r S^\ominus$. Можно использовать любые разумные приближения.

- 9.5** Стандартная энтальпия реакции распада $CaCl_2 \cdot NH_3(\text{тв.})$ на $CaCl_2(\text{тв.})$ и $NH_3(\text{газ})$ практически постоянна в интервале от 350 до 470 К и равна +78 кДж · моль⁻¹. Равновесное давление NH_3 в присутствии $CaCl_2 \cdot NH_3$ составляет 12.8 мм рт. ст. при 400 К. Получите выражение, описывающее температурную зависимость $\Delta_r G^\ominus$ в этом интервале температур.
- 9.6** Рассчитайте константу равновесия реакции $CO(\text{газ}) + H_2(\text{газ}) \rightleftharpoons H_2CO(\text{газ})$, если известно, что при получении жидкого формальдегида $\Delta_r G^\ominus = +28.95 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 298 К и давление пара формальдегида при этой температуре равно 1500 мм рт. ст.
- 9.7** Уксусная кислота испаряется в сосуде объемом 21.45 см³ при 437 К и внешнем давлении 764.3 мм рт. ст., затем этот сосуд изолируют. Масса кислоты, находящейся в изолированном сосуде, составляет 0.0519 г. Эксперимент повторяют

¹⁾ Задания, отмеченные символом †, представлены Ч. Трэппом, К. Гюнта и М. Кейди.

с тем же самым сосудом, но при температуре 471 К; в этом случае масса кислоты оказывается равной 0.0380 г. Рассчитайте константу равновесия реакции димеризации уксусной кислоты в паре и энтальпию испарения.

- 9.8 В закрытый сосуд помещены 0.300 моля H_2 (газ), 0.400 моля I_2 (газ) и 0.200 моля HI (газ) при 870 К и общем давлении 1.00 бар. Рассчитайте количество компонентов в равновесной смеси, если константа равновесия реакции $\text{H}_2(\text{газ}) + \text{I}_2(\text{газ}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{газ})$ равна $K = 870$.
- 9.9 Для газофазной реакции $2\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons 3\text{C} + 2\text{D}$ было обнаружено, что если смешать 1.00 моль А, 2.00 моля В и 1.00 моль D, то в равновесной смеси при 25 °С и общем давлении 1 бар будет находиться 0.90 молей С. Рассчитайте константу равновесия.
- 9.10 За процессом диссоциации I_2 можно наблюдать, измеряя общее давление. В ходе эксперимента были получены следующие результаты:

T/K	973	1073	1173
100p/атм	6.244	7.500	9.181
$10^4 n_1$	2.4709	2.4555	2.4366

Здесь n_1 — количество атомов I на моль молекул I_2 в смеси, занимающей объемом 342.68 см^3 . Рассчитайте константу равновесия реакции диссоциации и стандартную энтальпию диссоциации для температуры 1073 К.

- 9.11‡ Алберти и соавт. опубликовали термодинамические величины для ряда полициклических ароматических углеводородов; для оценки многих из них использовались инкрементные схемы (R. A. Alberty, M. B. Chung, and A. K. Reif, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 18, 77 (1989)). Ниже приведены свойства трех изомеров $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$ при 1000 К.

Вещество	$\Delta_f H^\ominus / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1})$	$S_m^\ominus / (\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1})$
Перилен	+253.2	987.9
Бензо(е)пирен	+253.2	993.7
Бензо(а)пирен	+262.4	999.4

Рассчитайте равновесные мольные доли этих трех изомеров в смеси при 1000 К.

- 9.12‡ Торн и соавт. недавно исследовали Cl_2O (газ) с помощью фотоэлектронной ионизации (R. P. Thorn, L. J. Stief, S.-C. Kuo, and R. B. Klemm, *J. Phys. Chem.* 100, 14178 (1996)). По результатам своих измерений они нашли, что $\Delta_f H^\ominus(\text{Cl}_2\text{O}) = +77.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Комбинируя эту величину со справочными данными для реакции $\text{Cl}_2\text{O}(\text{газ}) + \text{H}_2\text{O}(\text{газ}) \longrightarrow 2\text{HOCl}(\text{газ})$ ($K = 8.2 \times 10^{-2}$ и $\Delta_r S^\ominus = +16.38 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$) и термодинамическими параметрами водяного пара, Торн и соавт. получили значения $\Delta_f H^\ominus(\text{HOCl})$. Воспроизведите эти расчеты. Все величины отнесены к 298.15 К.
- 9.13‡ В 1980-е гг. были опубликованы результаты измерений $\Delta_f H^\ominus(\text{SiH}_2)$; приводимые значения изменяются в пределах от 243 до 289 $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. В обзоре Уолша 1981 г. (R. Walsh, *Acc. Chem. Res.* 14, 246 (1981)) дается наименьшее значение, а в более поздней работе того же автора — наибольшее (H. M. Frey, R. Walsh, and I. M. Watts, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1189 (1986)). Наибольшее значение энтальпии приводится и в работе Шина (S.-K. Shin and J. L. Beauchamp, *J. Phys. Chem.* 90, 1507 (1986)). Оцените, какую неопределенность в значение константы равновесия реакции образования SiH_2 из простых веществ вносит такая неопределенность значения стандартной энтальпии образования. Проведите расчет для (а) 298 К, (б) 700 К.

Теоретические задачи

- 9.14 Покажите, что если K_p увеличивается с давлением, то должна возрастать и K_ϕ , где $K = K_p K_\phi$, ϕ — коэффициент летучести.
- 9.15 Выразите константу равновесия газофазной реакции $A + 3B \rightleftharpoons 2C$ через равновесное значение степени протекания реакции (химической переменной) ξ , если известно, что в начальный момент времени A и B присутствовали в стехиометрических количествах. Получите выражение для ξ как функции общего давления p реакционной смеси и изобразите эту функцию графически.
- 9.16 Когда свет проходит через кювету длиной l , содержащую газ при давлении p , светопоглощение пропорционально pl . Рассмотрим равновесие $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$, где NO_2 — поглощающее вещество. Покажите, что если в двух кюветах длиной l_1 и l_2 одинаковое светопоглощение наблюдается при давлениях p_1 и p_2 соответственно, то константу равновесия можно рассчитать с помощью уравнения

$$K = \frac{(p_1 \rho^2 - p_2)^2}{\rho(\rho - 1)(p_2 - p_1 \rho) p^\ominus},$$

где $\rho = l_1/l_2$. Были получены следующие экспериментальные данные (R. J. Nordstrum and W. H. Chan, *J. Phys. Chem.* **80**, 847 (1976)):

Поглощение	p_1 /мм рт. ст.	p_2 /мм рт. ст.
0.05	1.00	5.47
0.10	2.10	12.00
0.15	3.15	18.65

при $l_1 = 395$ мм и $l_2 = 75$ мм. Определите константу равновесия реакции.

- 9.17 Получите выражение для стандартной энергии Гиббса реакции при температуре T' через ее значение при другой температуре T и коэффициенты a , b и c полиномиальной зависимости мольной теплоемкости (табл. 2.2). Оцените стандартную энергию Гиббса образования H_2O (ж.) при 372 К с помощью ее значения при 298 К.
- 9.18 Получите «точное» выражение для $v = V_B/V_A$ при титровании водного раствора слабого основания водным раствором сильной кислоты. *Подсказка:* см. обоснование 9.4.

Применение в биологии, экологии и химической технологии

- 9.19 Водород и монооксид углерода исследовали с точки зрения перспектив их использования в топливных элементах, поэтому представляла интерес их растворимость в расплавах солей. В работе (E. Desimoni and P. G. Zambonin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 2014 (1973)) были получены следующие результаты по растворимости этих газов в расплаве $NaNO_3/KNO_3$:

$$\lg s(H_2) = -5.39 - \frac{768}{T/K}, \quad \lg s(CO) = -5.98 - \frac{980}{T/K},$$

где s — растворимость в единицах моль \cdot см $^{-3}$ \cdot бар $^{-1}$. Рассчитайте стандартные мольные энтальпии растворения этих газов при 570 К.

- 9.20 При биохимических стандартных условиях в результате полного окисления одной молекулы глюкозы в аэробных клетках производится приблизительно

38 молекул АТФ. (а) Оцените эффективность (в процентах) аэробного дыхания при этих условиях. (б) Правильнее использовать в расчетах следующие условия, реализующиеся в живых клетках: $p_{\text{CO}_2} = 5.3 \times 10^{-2}$ атм, $p_{\text{O}_2} = 0.132$ атм, [глюкоза] = 5.6×10^{-2} моль \cdot л $^{-1}$, [АТФ] = [АДФ] = [P_i] = 1.0×10^{-4} моль \cdot л $^{-1}$, рН = 7.4, $T = 310$ К. Приняв активности равными мольным концентрациям, рассчитайте эффективность аэробного дыхания при таких физиологических условиях. (в) Обычный дизельный двигатель работает между температурами $T_2 = 873$ К и $T_1 = 1923$ К, причем его эффективность составляет около 75% теоретически возможного предела, определяемого уравнением $(1 - T_2/T_1)$ (см. разд. 4.2). Сравните эффективности двигателя внутреннего сгорания и аэробного дыхания при типичных физиологических условиях (см. вопрос (б)). Какой способ преобразования энергии более эффективен?

9.21 Известно, что в живой клетке анион АТФ $^{4-}$ образует с ионом Mg $^{2+}$ комплекс состава 1:1. Катион и анион образуют две координационные ковалентные связи: одна из них осуществляется через отрицательно заряженный кислород, принадлежащий концевой фосфатной группе АТФ $^{4-}$, другая — через отрицательно заряженный кислород, принадлежащий соседней фосфатной группе. Будет ли гидролиз MgАТФ $^{2-}$ более или менее экзергоничен по сравнению с гидролизом АТФ $^{4-}$? Объясните вашу точку зрения. *Подсказка:* используйте ответ на вопрос 1 дополнения 9.2.

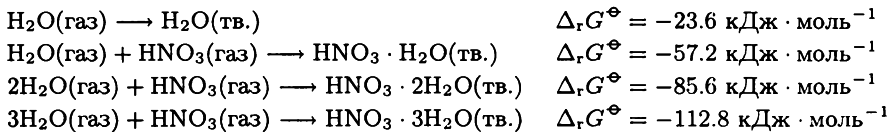
9.22‡ Считают, что процесс димеризации ClO играет важную роль в сезонном уменьшении количества озона в стратосфере Антарктики в зимний период. Ниже приводятся значения константы равновесия реакции димеризации $2\text{ClO}(\text{газ}) \rightarrow (\text{ClO})_2(\text{газ})$, рассчитанные по результатам измерений Кокса и Хеймана (R. A. Cox and G. D. Hayman, *Nature* **332**, 796 (1988)).

T/K	233	248	258	268	273
K	4.13×10^8	5.00×10^7	1.45×10^7	5.37×10^6	3.20×10^6
T/K	280	288	295	303	
K	9.62×10^5	4.28×10^5	1.67×10^5	7.02×10^4	

(а) Рассчитайте значения $\Delta_r H^\ominus$ и $\Delta_r S^\ominus$ для этой реакции. (б) Определите стандартную энтальпию образования и стандартную мольную энтропию (ClO) $_2$, если известно, что $\Delta_r H^\ominus(\text{ClO}) = +101.8$ кДж \cdot моль $^{-1}$ и $\Delta_r S^\ominus(\text{ClO}) = 226.6$ Дж \cdot К $^{-1}$ \cdot моль $^{-1}$ (*CRC Handbook* (2000)).

9.23‡ Кислотные дожди вызывают беспокойство с точки зрения охраны окружающей среды во многих странах мира. Оценивая степень кислотности дождевой воды, надо иметь в виду кислотность природной воды. Предположим, что чистая дождевая вода (не загрязненная примесями азотной и серной кислот) находится в равновесии с CO $_2$, парциальное давление которого равно $3.6 \cdot 10^{-4}$ атм (постоянная Генри составляет $1.25 \cdot 10^6$ мм рт ст). Какова величина рН воды в этом случае? Какое значение рН имела дождевая вода в прединдустриальную эпоху, когда парциальное давление CO $_2$ составляло примерно $2.8 \cdot 10^{-4}$ атм?

9.24‡ Кристаллогидраты азотной кислоты рассматривают в последнее время как возможные катализаторы гетерогенных реакций, в результате которых образовалась антарктическая озоновая дыра. Ворсноп и соавт. исследовали термодинамическую стабильность этих кристаллогидратов в условиях полярной стратосферы в зимнее время (D. R. Worsnop, L. E. Fox, M. S. Zahniser, and S. C. Wofsy, *Science* **259**, 71 (1993)). С помощью полученных ими данных можно рассчитать стандартные энергии Гиббса следующих реакций при 190 К:



Какая фаза наиболее термодинамически устойчива при 190 К и $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1.3 \cdot 10^{-7}$ бар и $p_{\text{HNO}_3} = 4.1 \cdot 10^{-10}$ бар? (Подсказка. Рассчитайте для каждой реакции значение $\Delta_r G$ при указанных условиях. Если спонтанно образуется более, чем одна твердая фаза, рассмотрите $\Delta_r G$ перехода от одной твердой фазы к другой.)

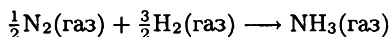
- 9.25‡ Способность океанских вод поглощать часть содержащегося в воздухе углерода является важным моментом при моделировании круговорота углерода в природе. (а) Изобразите на графике зависимость α_j от pH в интервале 0–14 для растворов диоксида углерода. Величина α_j рассчитывается по уравнению

$$\alpha_j = \frac{[\text{J}]}{[\text{весь углерод}]} = \frac{[\text{J}]}{[\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]}$$

Растворы можно считать идеальными. (б) Определите, какая из форм преобладает в равновесном растворе при физиологическом значении pH = 7.4. (в) Рассчитайте полное количество углерода, растворенного в океане в форме CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , если в среднем pH = 8, температура составляет 298 К и объем океана равен $1.37 \cdot 10^{18} \text{ м}^3$. Парциальное давление диоксида углерода в атмосфере примите равным $3.3 \cdot 10^{-4}$ атм. Подсказка: используйте соответствующее программное обеспечение.

- 9.26‡ См. условия задания 8.18. (а) Нарисуйте диаграмму Эллингхэма для восстановления расплавленного SiO_2 графитом в интервале температур 1500–2000 К и давлении 1 бар. Что можно сказать (на основании диаграммы) о выделении диоксида углерода в процессе плавления? (б) Определите чистоту кремния, получающегося при восстановлении диоксида кремния графитом при 2000 К и 1 бар. Примите, что графит растворим в кремнии в отличие от SiO_2 и SiC. Рассчитайте также равновесные парциальные давления $\text{SiO}(\text{газ})$ и $\text{CO}(\text{газ})$. При ответе на вопросы рассмотрите реакции $\text{SiO}_2(\text{ж.}) + \text{C}(\text{графит, тв.}) \rightleftharpoons \text{SiO}(\text{газ}) + \text{CO}(\text{газ})$, $\text{SiO}_2(\text{ж.}) + 2\text{C}(\text{графит, тв.}) \rightleftharpoons \text{Si}(\text{ж.}) + 2\text{CO}(\text{газ})$ и $\text{SiO}_2(\text{ж.}) + 3\text{C}(\text{графит, тв.}) \rightleftharpoons \text{SiC}(\text{тв.}) + 2\text{CO}(\text{газ})$. Подсказка: используйте соответствующее программное обеспечение.

- 9.27‡ Предположим, что при использовании железного катализатора в промышленном процессе удается получать аммиак наиболее экономичным способом при 450 °С. При этом парциальные давления составляющих веществ в системе таковы, что $\Delta_r G$ реакции



оказывается равной $-500 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$. (а) Рассчитайте эти давления. (б) Предположим, что разработан новый катализатор, наиболее эффективно работающий при 400 °С. Какие значения должны иметь парциальные давления газов в смеси, чтобы при этих условиях энергия Гиббса реакции была прежней? В чем преимущество нового катализатора? Считайте все газы (1) идеальными, (2) подчиняющимися уравнению Ван-дер-Ваальса. Для ответа на вопрос вам надо построить изотермы $\Delta_r G(T, p)$ в интервале давлений $100 \text{ атм} \leq p \leq 400 \text{ атм}$. (в) Подтверждают ли построенные вами изотермы правило Ле-Шателье о влиянии температуры и давления на положение равновесия?

Принципы термодинамики, сформулированные в предыдущих главах, могут быть применены для растворов электролитов. Однако необходимо сделать важное дополнение, заключающееся в учете коэффициентов активности, которые из-за сильных межионных взаимодействий в растворах электролитов значительно отличаются от 1. Коэффициенты активности можно рассматривать просто как эмпирические величины, но для очень разбавленных растворов их можно оценить. Материал главы в целом касается описания термодинамических свойств реакций в электрохимических элементах, в которых протекание реакции сопровождается переносом электронов по внешнему контуру. Термодинамические принципы можно использовать для вывода выражений для электрического потенциала таких элементов и установления его зависимости от состава. Таким образом, возникают две основные темы для обсуждения. Первая из них — определение и табулирование стандартных потенциалов; вторая — использование стандартных потенциалов для оценки констант равновесия химических реакций.

Хотя термодинамические свойства растворов электролитов можно обсуждать с помощью химических потенциалов и активностей в основном так же, как для растворов неэлектролитов, имеется и ряд характерных особенностей. Одна из них связана с сильными взаимодействиями между ионами в растворах, это означает, что отклонения от идеальности проявляются даже у очень разбавленных растворов. Следовательно, приходится иметь дело с коэффициентами активности, которые значительно отличаются от 1. Вторая особенность состоит в том, что многие ионные реакции сопровождаются переносом электронов, поэтому их можно изучать (и использовать) в электрохимическом элементе. Измерения, подобные тем, которые описаны в этой главе, позволяют получать данные, очень полезные при обсуждении характеристик растворов электролитов и ионных равновесий в растворах.

Термодинамические свойства ионов в растворе

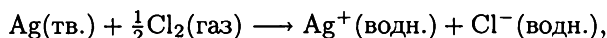
Многие принципы, изложенные в предыдущих главах, используются без изменения при обсуждении растворов электролитов. В этом разделе мы акцентируем внимание на отклонениях от идеальности.

10.1. Термодинамические функции образования

Стандартные энтальпия и энергия Гиббса реакции, включающей ионы в растворе, выражаются через стандартные энтальпии и энергии Гиббса образования, приведенные в табл. 2.6 приложения 3 (ч. 3). Эти величины используются точно таким же образом, как и аналогичные величины для нейтральных соединений.

а) Стандартные функции образования ионов

Значения $\Delta_f H^\ominus$ и $\Delta_f G^\ominus$ относятся к образованию ионов в растворах из исходных простых веществ в стандартных состояниях. Однако главная проблема состоит в том, что в растворах катионы не могут быть изолированы от сопутствующих анионов. Следовательно, хотя стандартная энтальпия реакции в целом, например,



для которой

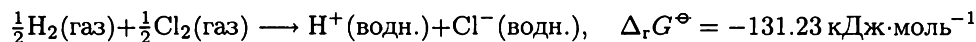
$$\Delta_r H^\ominus = \Delta_f H^\ominus(\text{Ag}^+, \text{водн.}) + \Delta_f H^\ominus(\text{Cl}^-, \text{водн.}),$$

имеет физический смысл и может быть измерена (она равна $-61.58 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), энтальпии реакций образования индивидуальных ионов измерить нельзя.

Эта проблема решается выбором какого-либо иона, обычно иона водорода, для которого при всех температурах принимаются нулевые стандартные энтальпия и энергия Гиббса образования:

$$\Delta_f H^\ominus(\text{H}^+, \text{водн.}) = 0, \quad \Delta_f G^\ominus(\text{H}^+, \text{водн.}) = 0. \quad [10.1]$$

По сути при таком выборе уровня отсчета в реальные значения энтальпий и энергий Гиббса образования ионов вносится фиксированная дополнительная величина, которая выбирается таким образом, чтобы стандартная величина для одного из ионов — $\text{H}^+(\text{водн.})$ — была равна нулю. Тогда для реакции



можно написать

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_f G^\ominus(\text{H}^+, \text{водн.}) + \Delta_f G^\ominus(\text{Cl}^-, \text{водн.}) = \Delta_f G^\ominus(\text{Cl}^-, \text{водн.})$$

и, следовательно, определить значение $\Delta_f G^\ominus(\text{Cl}^-, \text{водн.})$, которое оказалось равным $-131.23 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Все значения энергий Гиббса и энтальпий образования ионов, приведенные в табл. 10.1 и 2.6 (см. также приложение 3, ч. 3), были рассчитаны подобным образом.

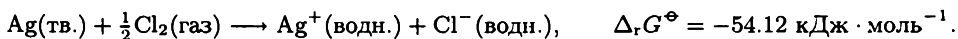
Таблица 10.1. Стандартные термодинамические функции образования ионов в водном растворе при 298 К^{а)}

Ион	$\Delta_f H^\ominus / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1})$	$\Delta_f G^\ominus / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1})$
Cl^-	-167.2	-131.2
Cu^{2+}	+64.8	+65.5
H^+	0	0
K^+	-252.4	-283.3
Na^+	-240.1	-261.9
PO_4^{3-}	-1277.0	-1019.0

^{а)} Дополнительные данные приведены в табл. 2.6 приложения 3 (ч. 3).

Пояснение 10.1.

Если определена величина $\Delta_f G^\ominus(\text{Cl}^-, \text{водн.})$, то можно найти значение $\Delta_f G^\ominus(\text{Ag}^+, \text{водн.})$ с учетом реакции



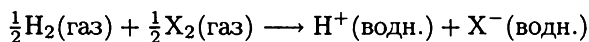
В результате получается $\Delta_f G^\ominus(\text{Ag}^+, \text{водн.}) = +77.11 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Упражнение 10.1. Стандартная энтальпия образования $\text{AgNO}_3(\text{водн.})$ при 298 К равна $-99.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитайте стандартную энтальпию образования нитрат-иона в воде, используя приведенное в табл. 2.6 приложения 3 (ч. 3) значение стандартной энтальпии образования $\text{Ag}^+(\text{водн.})$.

[$-205.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$]

б) Вклады в энергию Гиббса образования

Факторы, определяющие величину энергии Гиббса образования иона в растворе, можно выявить, анализируя термодинамический цикл. В качестве иллюстрации рассмотрим стандартную энергию Гиббса образования иона Cl^- в воде, которая равна $-131 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Образование этого иона по реакции



представим как результат протекания последовательных реакций, показанных на рис. 10.1 (используем значения из приложения 3 (ч. 3), в частности из табл. 2.6, 13.4 и 13.5)¹⁾. Сумма энергий Гиббса всех стадий замкнутого цикла равна нулю. Следовательно,

$$\Delta_f G^\ominus(\text{Cl}^-, \text{водн.}) = 1272 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} + \Delta_{\text{solv}} G^\ominus(\text{H}^+) + \Delta_{\text{solv}} G^\ominus(\text{Cl}^-).$$

¹⁾ Стандартные энергии Гиббса образования ионов в газовой фазе неизвестны. Поэтому мы использовали энергии ионизации и сродства к электрону (разд. 13.4е), а также предположили, что все отличия этих величин от энергий Гиббса образования иона H^+ , возникающие при их преобразовании в величины энтальпии и учете энтропии для получения энергий Гиббса, сокращаются с соответствующими слагаемыми для реакции присоединения электрона к X. Следовательно, результаты анализа циклов являются приближенными.

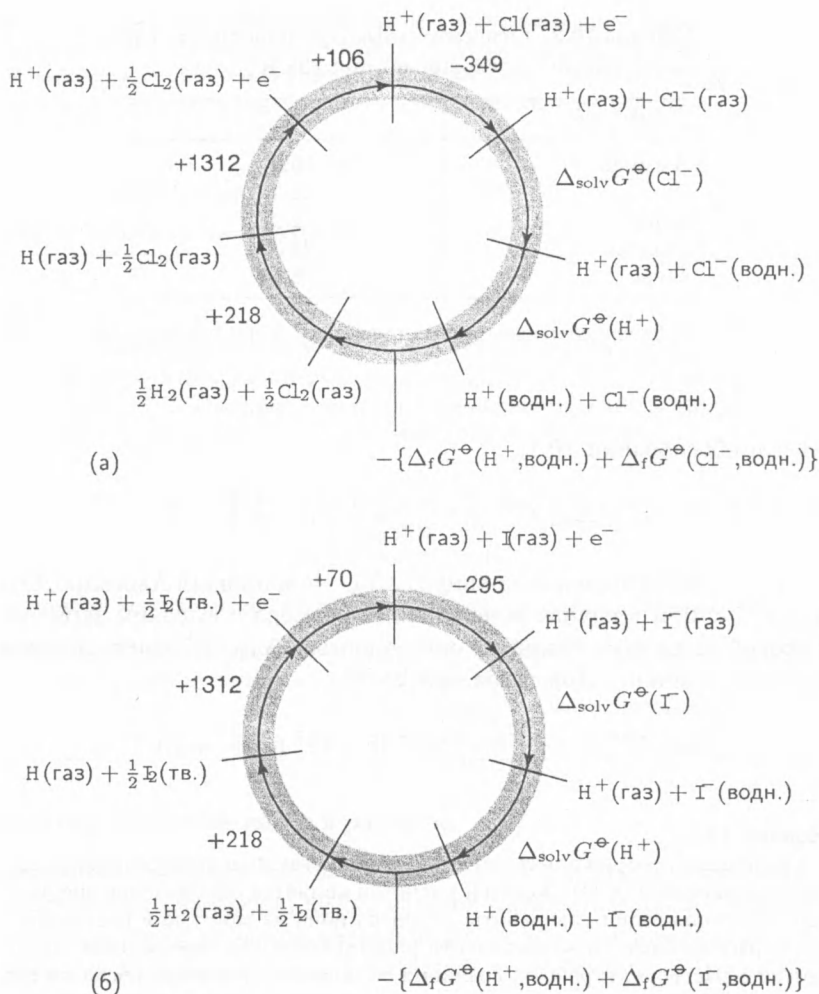


Рис. 10.1. Термодинамические циклы, используемые при обсуждении энергий Гиббса сольватации (гидратации) и образования ионов (а) хлора и (б) иода в водном растворе. Сумма изменений энергий Гиббса для цикла равна нулю, так как G — функция состояния.

Необходимо отметить, что значение $\Delta_f G^\ominus$ иона X определяется не только свойствами самого иона X , но также включает вклады диссоциации, ионизации и гидратации иона водорода.

Энергии Гиббса сольватации индивидуальных ионов могут быть оценены из уравнения Макса Борна, отождествившего $\Delta_{\text{solv}} G^\ominus$ с электрической работой переноса иона из вакуума в растворитель, который рассматривается как непрерывная среда с относительной диэлектрической проницаемостью ϵ_r (табл. 10.2). В результате получается **уравнение Борна**, вывод которого

Таблица 10.2. Относительные проницаемости (диэлектрические постоянные) при 298 К^{а)}

Вещество	ϵ_r
Аммиак	16.9 22.4 (при -33°C)
Бензол	2.274
Этанол	24.30
Вода	78.54

а) Дополнительные данные приведены в приложении 3 (ч. 3).

приведен в обосновании 10.1,

$$\Delta_{\text{solv}}G^\ominus = -\frac{z_i^2 e^2 N_A}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right). \quad (10.2)$$

Здесь z_i и r_i — заряд иона и его радиус¹⁾, N_A — постоянная Авогадро. Отметим, что $\Delta_{\text{solv}}G^\ominus < 0$, и в случае ионов малого размера с высоким зарядом в среде с высокой диэлектрической проницаемостью $\Delta_{\text{solv}}G^\ominus$ имеет значительную абсолютную величину. Для воды при 25°C

$$\Delta_{\text{solv}}G^\ominus = -\frac{z_i^2}{(r_i/\text{пм})} \times (6.86 \times 10^4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}). \quad (10.3)$$

Обоснование 10.1.

Сведения из теории электричества, используемые в данном выводе, приводятся в приложении 2 (ч. 3). Задачей расчетов является определение энергии Гиббса процесса сольватации как работы переноса иона из вакуума в растворитель. Эта работа рассчитывается как разность работы создания заряда иона, когда он находится в растворе, и работы создания заряда того же иона, когда он находится в вакууме. Ион моделируется сферой радиуса r_i , погруженной в среду с диэлектрической проницаемостью ϵ . Если заряд сферы равен q , то электрический потенциал ϕ на ее поверхности равен

$$\phi = \frac{q}{4\pi\epsilon r_i}.$$

Работа переноса заряда dq на сферу равна ϕdq . Следовательно, общая работа изменения заряда сферы от 0 до $z_i e$ равна

$$w = \int_0^{z_i e} \phi dq = \frac{1}{4\pi\epsilon r_i} \int_0^{z_i e} q dq = \frac{z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon r_i}.$$

Такая электрическая работа переноса заряда, умноженная на постоянную Авогадро, является мольной энергией Гиббса создания заряда иона.

Работа создания заряда иона в вакууме получается при подстановке в это выражение $\epsilon = \epsilon_0$ (ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума). Для процесса

¹⁾ Ионные радиусы приведены в табл. 23.3 в гл. 23 (ч. 2) и в приложении 3 (ч. 3).

создания заряда иона в некоторой среде соответствующее значение получается при подстановке $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$, где ϵ_r — относительная диэлектрическая проницаемость среды. Следовательно, изменение мольной энергии Гиббса при переносе ионов из вакуума в растворитель определяется как разность этих величин:

$$\Delta_{\text{solv}} G^\ominus = \frac{z_i^2 e^2 N_A}{8\pi\epsilon r_i} - \frac{z_i^2 e^2 N_A}{8\pi\epsilon_0 r_i}.$$

Данное соотношение преобразуется в уравнение (10.2).

Пояснение 10.2.

Чтобы оценить, насколько точно уравнение Борна описывает экспериментальные данные, рассчитаем разность значений $\Delta_r G^\ominus$ для Cl^- и I^- в воде, для которой $\epsilon_r = 78.54$ при 25°C . Принимая радиусы ионов равными 181 и 220 пм (табл. 23.3, гл. 23 (ч. 2) и приложение 3 (ч. 3)) соответственно, получаем

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{solv}} G^\ominus(\text{Cl}^-) - \Delta_{\text{solv}} G^\ominus(\text{I}^-) &= - \left(\frac{1}{181} - \frac{1}{220} \right) \times (6.86 \times 10^4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) \\ &= -67 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Эта величина хорошо согласуется с экспериментальным значением.

Упражнение 10.2. Оцените значение of $\Delta_{\text{solv}} G^\ominus(\text{Cl}^-, \text{водн.}) - \Delta_{\text{solv}} G^\ominus(\text{Br}^-, \text{водн.})$, используя экспериментальные данные и уравнение Борна.

$$\begin{aligned} [-27 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} - \text{экспериментальное значение;} \\ -29 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} - \text{рассчитанная величина}] \end{aligned}$$

в) Стандартные энтропии ионов в растворе

Хотя парциальная мольная энтропия растворенного вещества в растворе электролита может быть измерена, не существует экспериментального способа отдельного определения энтропии катионов и анионов. Следовательно, и в данном случае мы вынуждены задать парциальную мольную энтропию одного из ионов и составить таблицу значений для других ионов на базе выбранного стандарта. Энтропии ионов в растворе приводятся для шкалы, в которой стандартная энтропия иона H^+ в воде принята равной нулю при всех температурах:

$$S^\ominus(\text{H}^+, \text{водн.}) = 0. \quad [10.4]$$

Энтропии ионов, основанные на таком выборе уровня отсчета, приведены в табл. 10.3, а также в табл. 2.6 приложения 3 (ч. 3).

Поскольку энтропии ионов в воде определяются по отношению к условному значению для иона водорода в воде, то они могут быть как положительными, так и отрицательными. Положительное значение энтропии означает, что данный ион имеет большую парциальную мольную энтропию, чем H^+ в воде, а отрицательное значение энтропии означает, что ион имеет меньшую парциальную мольную энтропию, чем H^+ в воде. Например, энтропия $\text{Cl}^-(\text{водн.})$ равна $+57 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, а энтропия $\text{Mg}^{2+}(\text{водн.})$ составляет $-128 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Как и следует ожидать, парциальные мольные

Таблица 10.3. Стандартные энтропии ионов в водном растворе при 298 К^{а)}

Ион	$S_m^\ominus / (\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1})$
Cl^-	+56.5
Cu^{2+}	-99.6
H^+	0 по определению
K^+	-102.5
Na^+	-59.0
PO_4^{3-}	-221.8

^{а)} Дополнительные данные приведены в табл. 2.6 приложения 3 (ч. 3).

энтропии ионов различаются в зависимости от того, в какой степени ионы в растворе упорядочивают вокруг себя молекулы воды. Ионы малого размера с высоким зарядом вызывают большее структурирование (упорядочивание) окружающих молекул воды, чем крупные однозарядные ионы. На основе модели создаваемой структуры можно проанализировать абсолютное значение парциальной мольной энтропии протона в воде, определенное в соответствии с третьим законом термодинамики, и эта модель согласуется со значением $-21 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Отрицательное значение показывает, что протон вызывает упорядочение растворителя.

10.2. Активности ионов

Взаимодействия между ионами являются столь сильными, что замена активностей моляльностями возможна только в очень разбавленных растворах (с полной концентрацией ионов меньше $10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$), а для более точного анализа необходимо использовать активности.

а) Определение активности

В разд. 7.7в было показано, что химический потенциал растворенного вещества в реальном растворе связан с его активностью a соотношением

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln a, \quad (10.5)$$

где стандартным состоянием является гипотетический раствор с моляльностью $b^\ominus = 1 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$, в котором ионы ведут себя, как в идеальном растворе. Активность связана с моляльностью¹⁾ b соотношением

$$a = \frac{\gamma b}{b^\ominus}, \quad (10.6)$$

¹⁾ ИЮПАК рекомендует использовать символы m или b , первый из них является более употребительным, но символ b имеет преимущество в том смысле, что его нельзя спутать с обозначением массы m .

где коэффициент активности γ зависит от состава, моляльности и температуры раствора. По мере того как раствор по своим свойствам приближается к идеальному (в смысле применимости закона Генри) при низких моляльностях, коэффициент активности стремится к 1:

$$\gamma \rightarrow 1 \quad \text{и} \quad a \rightarrow \frac{b}{b^\ominus} \quad \text{при} \quad b \rightarrow 0. \quad (10.7)$$

Так как все отклонения от идеальности отражаются коэффициентом активности, химический потенциал может быть записан следующим образом¹⁾:

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln b + RT \ln \gamma = \mu^{\text{ид}} + RT \ln \gamma. \quad \{10.8\}$$

Здесь $\mu^{\text{ид}}$ — химический потенциал идеального раствора с той же моляльностью.

б) Средние коэффициенты активности

Если химический потенциал однозарядного катиона M^+ обозначен μ_+ , а химический потенциал однозарядного аниона X^- обозначен μ_- , то полная мольная энергия Гиббса этих ионов в электронейтральном растворе равна сумме этих парциальных мольных величин. Мольная энергия Гиббса *идеального* раствора равна

$$G_m^{\text{ид}} = \mu_+^{\text{ид}} + \mu_-^{\text{ид}}. \quad (10.9)^\ominus$$

Однако для *реального* раствора M^+ и X^- той же моляльности

$$G_m = \mu_+ + \mu_- = \mu_+^{\text{ид}} + \mu_-^{\text{ид}} + RT \ln \gamma_+ + RT \ln \gamma_- = G_m^{\text{ид}} + RT \ln \gamma_+ \gamma_-. \quad (10.10)$$

Все отклонения от идеальности заключены в последнем слагаемом.

Экспериментального способа разделения величины $\gamma_+ \gamma_-$ на вклады катионов и анионов нет. Самое лучшее, что можно сделать на практике, — это распределить вклады в неидеальность в равной мере между обоими видами ионов. В соответствии с этим для 1,1-электролита вводится **средний коэффициент активности** как среднее геометрическое²⁾ индивидуальных коэффициентов:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \gamma_-)^{1/2}, \quad [10.11]$$

и индивидуальные химические потенциалы ионов выражаются в виде

$$\mu_+ = \mu_+^{\text{ид}} + RT \ln \gamma_{\pm}, \quad \mu_- = \mu_-^{\text{ид}} + RT \ln \gamma_{\pm}. \quad (10.12)$$

Сумма этих двух химических потенциалов остается такой же, как в уравнении (10.10), но неидеальность равномерно распределена между ионами.

¹⁾ Согласно соглашению, принятому в предыдущих главах, обозначение было упрощено использованием b , которое должно интерпретироваться как b/b^\ominus , что подчеркивается использованием фигурных скобок для нумерации уравнения.

²⁾ Среднее геометрическое величин x и y равно $(xy)^{1/2}$.

Этот подход может быть распространен на более общий случай соединения M_pX_q , в результате растворения которого в растворе присутствуют p катионов и q анионов из каждой молекулы соединения. Мольная энергия Гиббса ионов равна сумме их парциальных мольных энергий Гиббса:

$$G_m = p\mu_+ + q\mu_- = G_m^{\text{ид}} + pRT \ln \gamma_+ + qRT \ln \gamma_- \quad (10.13)$$

Если ввести средний коэффициент активности

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^p \gamma_-^q)^{1/s}, \quad s = p + q, \quad (10.14)$$

и записать химический потенциал каждого иона в виде

$$\mu_i = \mu_i^{\text{ид}} + RT \ln \gamma_{\pm}, \quad (10.15)$$

то получим такое же выражение, как и формула (10.13) для G_m :

$$G = p\mu_+ + q\mu_- \quad (10.16)$$

В этом случае оба типа ионов в равной степени отвечают за неидеальность.

в) Предельный закон Дебая—Хюккеля

В виду дальнего действия и большой силы электростатического взаимодействия между ионами именно с этим типом взаимодействия в первую очередь связаны отклонения от идеальности в ионных растворах, и он преобладает над всеми другими вкладками в неидеальность. Этот вывод лежит в основе теории Дебая—Хюккеля ионных растворов, которая была создана Питером Дебаем и Эрихом Хюккелем в 1923 г. Здесь даются качественное представление теории и ее основные результаты. Вывод основной формулы теории приведен в обосновании 10.2.

Противоположно заряженные ионы притягивают друг друга. В результате анионы с большей вероятностью находятся в растворе вблизи катионов и наоборот (рис. 10.2). В целом раствор электронейтрален, но вблизи любого выбранного иона существует избыток противоионов (ионов противоположного заряда). В среднем по времени вблизи любого иона с большей вероятностью могут быть найдены противоионы. Такая усредненная по времени сферическая оболочка, в которой противоионы численно преобладают над ионами того же заряда, что и центральный ион, имеет полный заряд, равный по величине и противоположный по знаку заряду центрального иона. Эта оболочка называется **ионной атмосферой**. Энергия и, следовательно, химический потенциал любого центрального иона снижены в результате электростатического взаимодействия с его ионной атмосферой. Такое снижение энергии проявляется как разность между мольной энергией Гиббса G_m растворенного вещества и ее идеальным значением $G_m^{\text{ид}}$ и, следовательно, может быть отождествлено с величиной $RT \ln \gamma_{\pm}$. Стабилизация ионов посредством взаимодействия с их ионными атмосферами — одна из причин, по которой химики для осаждения ионов из растворов электролитов обычно используют разбавленные растворы, в которых стабилизация менее значительна.

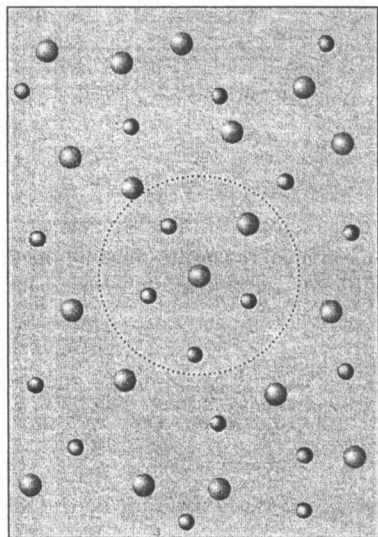


Рис. 10.2. Рисунок, поясняющий теорию Дебая—Хюккеля, иллюстрирует стремление анионов располагаться преимущественно вокруг катионов, а катионов — вокруг анионов (одна из таких совокупностей частиц выделена кругом). Ионы находятся в непрерывном движении, и схема изображает усредненное во времени расположение. Растворы, для которых применима эта теория, являются намного более разбавленными, чем показано здесь.

Данная модель приводит к выводу, что при очень низких концентрациях коэффициент активности может быть рассчитан из **предельного закона Дебая—Хюккеля**

$$\lg \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A I^{1/2}. \quad (10.17)$$

Здесь $A = 0.509$ для водного раствора при 25°C , I — безразмерная **ионная сила** раствора¹⁾:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \frac{b_i}{b^\ominus}. \quad [10.18]$$

В этом выражении z_i — зарядовое число иона i (положительное для катионов и отрицательное для анионов), а b_i — его моляльность. Как будет показано далее, понятие «ионная сила» широко используется при обсуждении свойств ионных растворов. Сумма в формуле (10.18) включает все ионы, присутствующие в растворе. Для растворов, содержащих только два типа ионов с моляльностями b_+ и b_- ,

$$I = \frac{1}{2} \frac{b_+ z_+^2 + b_- z_-^2}{b^\ominus}. \quad (10.19)$$

Ионная сила подчеркивает значение зарядов ионов, так как зависит от квадратов зарядовых чисел. В табл. 10.4 представлено соотношение между ионной силой и моляльностью.

¹⁾ В отечественной научной литературе ионную силу и коэффициент A обычно определяют как размерные величины. — *Прим. ред.*

Таблица 10.4. Ионная сила и моляльность $I = k b/b^{\ominus}$

k	X^{-}	X^{2-}	X^{3-}	X^{4-}
M^{+}	1	3	6	10
M^{2+}	3	4	15	12
M^{3+}	6	15	9	42
M^{4+}	10	12	42	16

Например, ионная сила раствора M_2X_3 с моляльностью b , который содержит ионы M^{3+} и X^{2-} , равна $15b/b^{\ominus}$.

Пояснение 10.3.

Для расчета среднего коэффициента активности в водном растворе $5.0 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot кг $^{-1}$ KCl при 25 °C записываем равенство

$$I = \frac{1}{2} \frac{b_+ + b_-}{b^{\ominus}} = \frac{b}{b^{\ominus}},$$

где b — моляльность раствора ($b_+ = b_- = b$). Тогда из уравнения (10.17) получаем

$$\lg \gamma_{\pm} = -0.509 \times (5.0 \times 10^{-3})^{1/2} = -0.036.$$

Следовательно, $\gamma_{\pm} = 0.92$. Экспериментальное значение равно 0.927.

Упражнение 10.3. Рассчитайте ионную силу и средний коэффициент активности в водном растворе 1.00 ммоль \cdot кг $^{-1}$ CaCl $_2$ при 25 °C.

[$3.00 \cdot 10^{-3}$, 0.880]

Обоснование 10.2.

Представим себе раствор, в котором все ионы занимают свои положения, но электростатическое взаимодействие между ними отсутствует. Различие мольных энергий Гиббса идеального и реального растворов равно w_e — работе электростатических сил, необходимой для создания зарядов в данной системе. Поэтому для соли M_pX_q

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{w_e}{sRT}, \quad s = p + q. \quad (10.20)$$

Следовательно, необходимо установить закон распределения ионов и затем найти для него работу создания зарядов ионов.

Кулоновский потенциал на расстоянии r от одного изолированного иона с зарядом $z_i e$ в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ равен

$$\phi_i = \frac{Z_i}{r}, \quad Z_i = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon}. \quad (10.21)$$

Ионная атмосфера приводит к более резкому падению потенциала с расстоянием, чем следует из этого выражения. Подобное экранирование является известной проблемой электростатики, и данный эффект учитывается заменой кулоновского потенциала экранированным кулоновским потенциалом — выражением вида

$$\phi_i = \frac{Z_i}{r} e^{-r/r_D}, \quad (10.22)$$

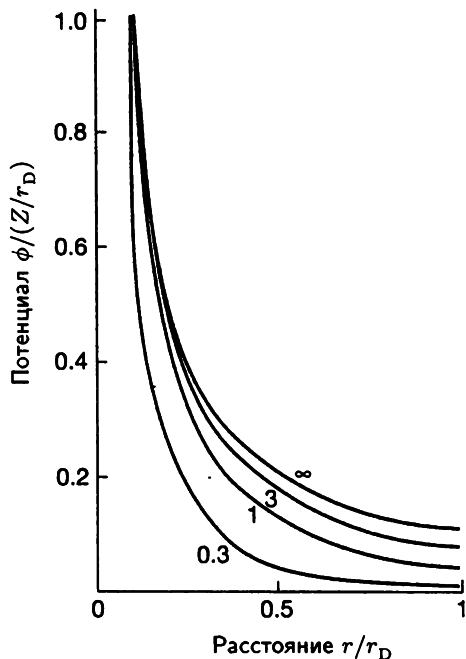


Рис. 10.3. Зависимость экранированного кулоновского потенциала от расстояния при различных значениях дебаевского радиуса экранирования r_D/a . Чем он меньше, тем резче падение потенциала до нуля. В каждом случае величина a является условной единицей длины.

где r_D — так называемый дебаевский радиус экранирования. Если значение r_D велико, то экранированный потенциал фактически такой же, как неэкранированный. Если же эта величина мала, то экранированный потенциал значительно меньше, чем неэкранированный потенциал, даже на малых расстояниях (рис. 10.3).

Чтобы рассчитать r_D , необходимо знать, как плотность заряда ρ_i ионной атмосферы, т. е. заряд некоторой небольшой области, отнесенный к ее объему, зависит от расстояния до центрального иона. Требуемый результат вытекает из решения общего для многих задач электростатики уравнения Пуассона, связывающего плотность заряда и потенциал:

$$\nabla^2 \phi = -\frac{\rho}{\epsilon}. \quad (10.23)$$

Поскольку мы рассматриваем только сферическую ионную атмосферу, можно использовать упрощенную форму этого уравнения, в которой плотность заряда зависит только от расстояния до центрального иона:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi_i}{dr} \right) = -\frac{\rho_i}{\epsilon}.$$

Подстановка в это уравнение выражения (10.22) для экранированного потенциала приводит к уравнению

$$r_D^2 = -\frac{\epsilon \phi_i}{\rho_i}. \quad (10.24)$$

Чтобы решить это уравнение, нужно установить связь между ρ_i и ϕ_i .

На этом этапе мы учитываем тот факт, что энергия иона зависит от его расстояния до центрального иона, и затем используем распределение Больцмана (см. раздел «Молекулярная интерпретация 2.1»), чтобы найти вероятность того, что ион находится на заданном расстоянии. Энергия иона с зарядом $z_j e$ на некотором расстоянии, где он испытывает влияние потенциала ϕ_i центрального иона i , по отношению к его энергии при очень большом удалении от центрального иона равна произведению заряда на потенциал:

$$E = z_j e \phi_i.$$

Следовательно, в соответствии с распределением Больцмана, отношение молярной концентрации c_j ионов на расстоянии r к усредненной молярной концентрации c_j^0 в растворе, когда указанная энергия равна нулю, выражается формулой

$$\frac{c_j}{c_j^0} = e^{-E/kT}.$$

Плотность заряда ρ_i на расстоянии r от иона i равна произведению молярной концентрации каждого типа ионов на суммарный заряд моля ионов $z_i e N_A$. Величина $e N_A$, суммарный заряд моля электронов, называется постоянной Фарадея F . Отсюда следует, что

$$\rho_i = c_+ z_+ F + c_- z_- F = c_+^0 z_+ F e^{-z_+ e \phi_i / kT} + c_-^0 z_- F e^{-z_- e \phi_i / kT}. \quad (10.25a)$$

Теперь необходимо упростить это выражение, чтобы обойтись без неудобных экспоненциальных членов. Поскольку усредненная энергия электростатического взаимодействия мала по сравнению с величиной kT , уравнение (10.25a) можно переписать в виде

$$\rho_i = (c_+^0 z_+ + c_-^0 z_-) F - (c_+^0 z_+^2 + c_-^0 z_-^2) \left(\frac{F^2 \phi_i}{RT} \right) + \dots \quad (10.25b)$$

(В этом выражении мы заменили e на F/N_A и учли, что $N_A k = R$.) Первое слагаемое в полученном выражении равно нулю, так как оно выражает плотность заряда в объеме электронейтрального в целом раствора. Опущенные при написании этого выражения слагаемые предполагаются очень малыми. Единственное оставшееся слагаемое может быть выражено через ионную силу раствора (уравнение (10.18)), если принять во внимание, что в рассматриваемом случае разбавленных водных растворов различие между молярностью и молярной концентрацией очень незначительно и $c \approx b\rho$, где ρ — массовая плотность растворителя:

$$c_+^0 z_+^2 + c_-^0 z_-^2 \approx (b_+^0 z_+^2 + b_-^0 z_-^2) \rho = 2Ib^0 \rho.$$

С использованием указанных приближений уравнение (10.25) преобразуется к виду

$$\rho_i = - \frac{2\rho F^2 I b^0 \phi_i}{RT}.$$

Теперь можно решить уравнение (10.24) относительно r_D :

$$r_D = \left(\frac{\epsilon RT}{2\rho F^2 I b^0} \right)^{1/2} \quad (10.26)$$

Чтобы рассчитать коэффициент активности, необходимо найти электрическую работу создания заряда центрального иона, окруженного своей атмосферой. Для этого необходимо знать потенциал в месте расположения данного иона,

создаваемый собственно атмосферой, ϕ_{atmos} . Эта величина представляет собой разность между общим потенциалом, определяемым уравнением (10.22), и потенциалом самого центрального иона:

$$\phi_{\text{atmos}} = \phi - \phi_{\text{central ion}} = Z_i \left(\frac{e^{-r/r_D}}{r} - \frac{1}{r} \right).$$

Потенциал центрального иона (при $r = 0$) получается из этого выражения в пределе при $r \rightarrow 0$:

$$\phi_{\text{atmos}}(0) = -\frac{Z_i}{r_D}.$$

Это выражение показывает, что потенциал ионной атмосферы равен потенциалу точечного заряда той же величины, но противоположного знака по сравнению с центральным ионом, находящегося на расстоянии r_D от иона. Если бы заряд центрального иона был равен q , а не $z_i e$, то потенциал, создаваемый его атмосферой, составил бы

$$\phi_{\text{atmos}}(0) = -\frac{q}{4\pi\epsilon r_D}.$$

Работа переноса заряда dq в область, где электрический потенциал равен $\phi_{\text{atmos}}(0)$, определяется выражением

$$dw_e = \phi_{\text{atmos}}(0) dq.$$

Следовательно, полная мольная работа создания заряда ионов равна

$$\begin{aligned} w_e &= N_A \int_0^{z_i e} \phi_{\text{atmos}}(0) dq = -\frac{N_A}{4\pi\epsilon r_D} \int_0^{z_i e} q dq \\ &= -\frac{N_A z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon r_D} = -\frac{z_i^2 F^2}{8\pi\epsilon N_A r_D}. \end{aligned}$$

Из уравнения (10.20) следует, что средний коэффициент активности ионов определяется формулой

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{pw_{e,+} + qw_{e,-}}{sRT} = -\frac{(pz_+^2 + qz_-^2)F^2}{8\pi\epsilon s N_A RT r_D}.$$

Однако при учете условия нейтральности $p z_+ + q z_- = 0$ получается¹⁾ выражение

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{|z_+ z_-| F^2}{8\pi\epsilon N_A RT r_D}.$$

Заменяя в последнем выражении r_D по формуле (10.26) и переходя к десятичным логарифмам, получаем уравнение (10.17), где

$$A = \frac{F^3}{4\pi N_A \ln 10} \left(\frac{\rho b^{\ominus}}{2\epsilon^3 R^3 T^3} \right)^{1/2} \quad (10.27)$$

Название «предельный закон» применяется к уравнению (10.17) потому, что для ионных растворов умеренной моляльности коэффициенты активности могут отличаться от значений, получаемых с использованием этого

¹⁾ С этой целью умножим $p z_+ + q z_- = 0$ сначала на p , а потом на q ; сложим два полученных выражения и преобразуем результат с учетом равенств $p + q = s$ и $z_+ z_- = -|z_+ z_-|$.

Таблица 10.5. Средние коэффициенты активности в воде при 298 К^{а)}

$\bar{b}/(\text{МОЛЬ} \cdot \text{КГ}^{-1})$	KCl	CaCl ₂
0.001	0.966	0.888
0.01	0.902	0.732
0.1	0.770	0.524
1.0	0.607	0.725

а) Дополнительные данные приведены в приложении 3 (ч. 3).

уравнения, однако все растворы должны удовлетворять этому уравнению в пределе $b \rightarrow 0$. Некоторые экспериментальные значения коэффициентов активности солей различных валентных типов приведены в табл. 10.5. На рис. 10.4 экспериментальные значения коэффициентов активности представлены как функции $I^{1/2}$ и сопоставлены с теоретическими зависимостями, рассчитанными по уравнению (10.17). Соответствие теории и эксперимента в области очень низких моляльностей (менее, чем ~ 1 ммоль \cdot кг⁻¹, в зависимости от типа электролита) очень хорошее и может служить доказательством справедливости модели. Тем не менее отклонения от теоретических зависимостей в области высоких моляльностей значительны и показывают, что приближение справедливо только при очень низких концентрациях.

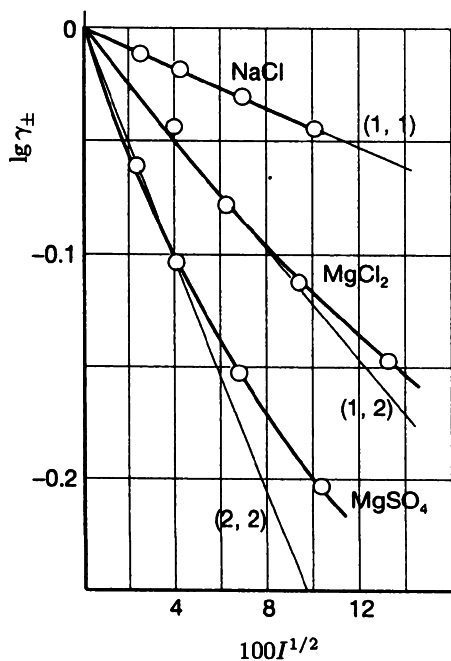


Рис. 10.4. Экспериментальная проверка предельного закона Дебая—Хюккеля. Хотя в области средних значений ионной силы наблюдаются заметные расхождения, предельные наклоны при $I \rightarrow 0$ находятся в хорошем согласии с теорией, поэтому предельный закон может быть использован для экстраполяции данных в область очень низких моляльностей.

г) Расширенный закон Дебая—Хюккеля

Если ионная сила раствора слишком велика для выполнения предельного закона, коэффициент активности может быть оценен из **расширенного закона Дебая—Хюккеля**:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A|z_+z_-|I^{1/2}}{1 + BI^{1/2}}. \quad (10.28)$$

Здесь B — еще одна безразмерная константа. Хотя константа B может быть интерпретирована как мера наибольшего сближения ионов, ее лучше рассматривать как подгоночный эмпирический параметр. На рис. 10.5 показана кривая, полученная с использованием этого соотношения. Видно, что уравнение (10.28) описывает коэффициенты активности умеренно разбавленных растворов (вплоть до $0.1 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$); однако оно является очень плохим приближением вблизи концентрации $1 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$.

В современных теориях коэффициентов активности растворенных веществ используется не прямой путь. Эти теории основываются на зависимости коэффициента активности растворителя от концентрации растворенного вещества и последующем использовании уравнения Гиббса—Дюгема (7.12) для оценки коэффициента активности растворенного вещества. Результаты вполне удовлетворительны для растворов с моляльностями более $0.1 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ и полезны при обсуждении растворов нескольких солей, таких как морская вода.

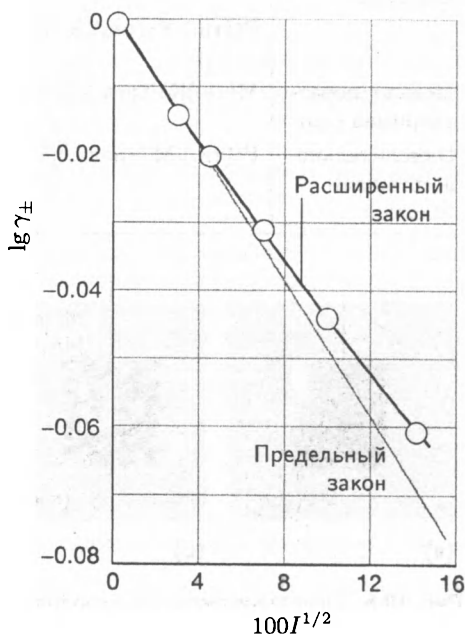


Рис. 10.5. Расширенный закон Дебая—Хюккеля дает хорошее согласие с экспериментом в более широкой области моляльностей (как показано здесь для 1,1-электролита), но не выполняется при более высоких моляльностях.

Электрохимические ячейки

Электрохимическая ячейка состоит из двух **электродов**, или металлических проводников, контактирующих с **электролитом**, проводящим ионы (который может быть раствором, жидкостью или твердым веществом). Электрод и соответствующий электролит образуют **электродное пространство**. Два электрода могут иметь одно и то же электродное пространство. Различные типы электродов указаны в табл. 10.6 и показаны на рис. 10.6. Когда в электрохимической ячейке присутствует «инертный металл», он выполняет функции источника или приемника электронов, и не играет никакой другой роли, кроме каталитической. Если электролиты различаются, два электродных пространства могут быть соединены **солевым мостиком**, который представляет собой трубку, заполненную концентрированным раствором электролита в агаровом геле, замыкающим электрическую цепь и позволяющим функционировать ячейке.

Таблица 10.6. Типы электродов

Тип электрода	Обозначение	Окислительно-восстановительная пара	Полуреакция
Металл/ ион металла	$M(\text{тв.}) M^+(\text{водн.})$	M^+/M	$M^+(\text{водн.}) + e^- \rightarrow M(\text{тв.})$
Газовый электрод	$Pt(\text{тв.}) X_2(\text{газ}) X^+(\text{водн.})$	X^+/X_2	$X^+(\text{водн.}) + e^- \rightarrow \frac{1}{2}X_2(\text{газ})$
	$Pt(\text{тв.}) X_2(\text{газ}) X^-(\text{водн.})$	X_2/X^-	$\frac{1}{2}X_2(\text{газ}) + e^- \rightarrow X^-(\text{водн.})$
Металл/нерастворимая соль	$M(\text{тв.}) MX(\text{тв.}) X^-(\text{водн.})$	$MX/M, X^-$	$MX(\text{тв.}) + e^- \rightarrow M(\text{тв.}) + X^-(\text{водн.})$
Окислительно-восстановительный	$Pt(\text{тв.}) M^+(\text{водн.}), M^{2+}(\text{водн.})$	M^{2+}/M^+	$M^{2+}(\text{водн.}) + e^- \rightarrow M^+(\text{водн.})$

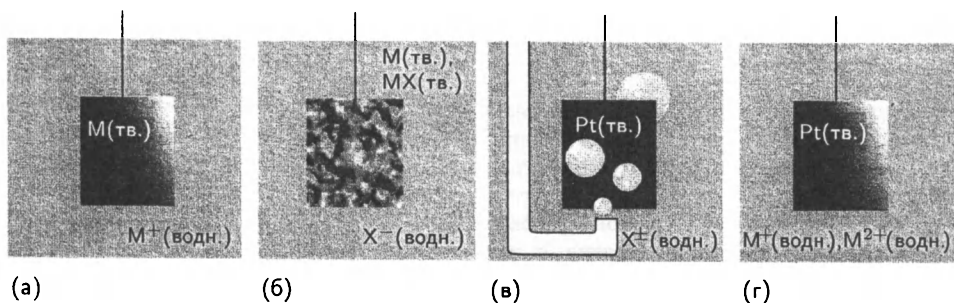


Рис. 10.6. Основные типы электродов: (а) металл–ион металла; (б) металл–нерастворимая соль; (в) газовый; (г) окислительно-восстановительный.

Гальванический элемент является электрохимической ячейкой, производящей электрический ток в результате протекающей в ней самопроизвольной реакции. В **электролитической ячейке** под воздействием внешнего источника тока происходит несамопроизвольная реакция.

10.3. Полуреакции и электроды

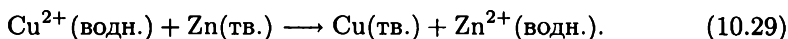
Из общих курсов химии известно, что **окислением** называется процесс отрыва электронов от частицы, а **восстановлением** — процесс присоединения электронов. **Окислительно-восстановительной реакцией** называется реакция, в которой происходит перенос электронов от одного участника реакции к другому. Перенос электронов может сопровождаться и другими явлениями, в частности переносом атомов или ионов, но суммарный эффект состоит в переносе электронов и, следовательно, в изменении степени окисления элемента. **Восстанавливающий агент** (или восстановитель) является донором электронов, **окисляющий агент** (или окислитель) — акцептором электронов.

а) Полуреакции

Любая окислительно-восстановительная реакция может быть выражена как разность двух воображаемых восстановительных **полуреакций** присоединения электронов. Например, восстановление ионов Cu^{2+} цинком может быть представлено как разность следующих полуреакций:



Видно, что их разность описывает процесс



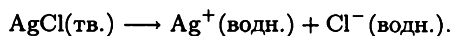
Даже реакции, которые не являются окислительно-восстановительными, часто могут быть выражены таким образом через восстановительные полуреакции.

Пример 10.1. Запись реакции через полуреакции.

Выразите процесс растворения хлорида серебра в воде как разность двух восстановительных полуреакций.

Методика решения. Сначала напишите полное химическое уравнение. Затем возьмите один из исходных участников реакции и запишите полуреакцию, в которой он восстанавливается до одного из продуктов реакции. Далее вычтите эту полуреакцию из полного уравнения, чтобы выявить вторую полуреакцию. На практике удобнее записать обратную полуреакцию и прибавить ее к полному уравнению. Запишите получившуюся полуреакцию как восстановительный процесс (путем ее обращения).

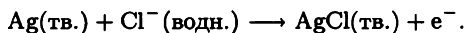
Ответ. Химическое уравнение полной реакции имеет вид



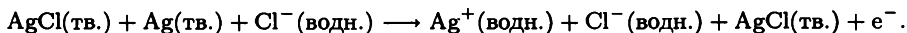
В качестве одной полуреакции выбираем восстановление AgCl (точнее, восстановление Ag(I) в AgCl до Ag(0)):



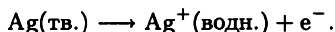
Обратная реакция записывается в виде



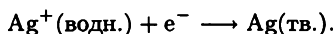
Добавляя эту реакцию к уравнению полной реакции, получаем



Сокращая одинаковые члены в правой и левой частях предыдущего уравнения, приходим к формуле

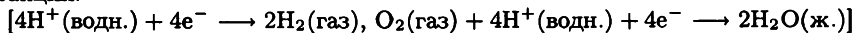


Наконец, записываем обратную реакцию:



Примечание. При растворении AgCl не происходит изменения степени окисления, так что эта реакция не является окислительно-восстановительной.

Упражнение 10.4. Выразите реакцию образования H_2O из H_2 и O_2 в кислом растворе (окислительно-восстановительная реакция) как разность двух восстановительных полуреакций.



Участники полуреакции в окисленной и восстановленной формах образуют окислительно-восстановительную пару. Таким образом, упоминавшимися выше окислительно-восстановительными парами являются Cu^{2+}/Cu и Zn^{2+}/Zn . В общем виде такая пара записывается как Ox/Red, а соответствующая восстановительная полуреакция — как



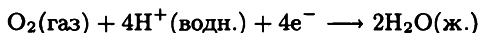
Состав вещества в электродном пространстве часто бывает полезно выражать через соотношение Q (см. разд. 9.2а), записанное для полуреакции. Это соотношение определяется так же, как для реакции в целом, но электроны не учитываются. Так, для полуреакции $\text{Cu}^{2+} (\text{водн.}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu(тв.)}$

$$Q = \frac{1}{a_{\text{Cu}^{2+}}}.$$

Здесь мы использовали то обстоятельство, что активность чистого металла (стандартное состояние простого вещества) равна единице (см. табл. 7.3).

Пояснение 10.4.

Для реакции восстановления O_2 в кислом растворе до H_2O

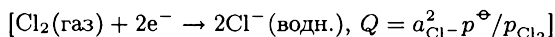


соотношение Q записывается в виде

$$Q = \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{H}^+}^4 (f_{\text{O}_2}/p^{\ominus})} \approx \frac{p^{\ominus}}{a_{\text{H}^+}^4 p_{\text{O}_2}}.$$

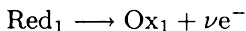
На втором этапе используются следующие приближения: 1) активность воды равна 1 (так как раствор разбавленный); 2) кислород ведет себя как идеальный газ.

Упражнение 10.5. Напишите полуреакцию и соотношение Q для электрода с восстановлением газообразного хлора.

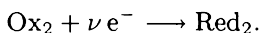


б) Реакции на электродах

В электрохимической ячейке восстановительный и окислительный процессы, определяющие реакцию в целом, разделены в пространстве: окисление происходит в одном электродном отделении, а восстановление — в другом. В ходе реакции электроны, высвобождающиеся на стадии окисления



на одном из электродов, переносятся по внешней цепи и возвращаются в ячейку через другой электрод. На нем с их участием происходит стадия восстановления:



Электрод, на котором происходит окисление, называется **анодом**; электрод, на котором происходит восстановление, называется **катодом**.

В гальваническом элементе катод имеет более высокий потенциал, чем анод: восстанавливающиеся частицы Ox_2 получают электроны от катода (рис. 10.7), оставляя на нем относительный положительный заряд (соответствующий высокому потенциалу). В результате окисления происходит перенос электронов на анод, и поэтому на нем создается относительный отрицательный заряд (соответствующий низкому потенциалу). В электролитической ячейке окисление протекает (по определению) на аноде, но в данном случае в соответствующем

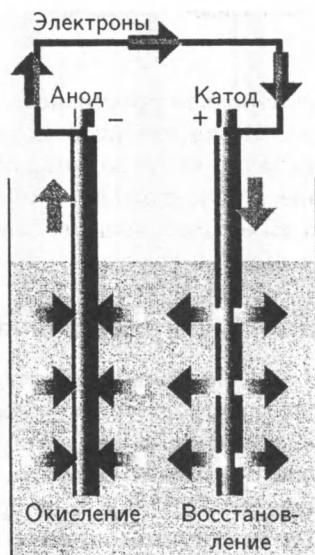


Рис. 10.7. Когда в гальваническом элементе происходит самопроизвольная реакция, электроны подводятся на один электрод (анод, на котором происходит окисление), и отводятся от другого электрода (катода, на котором происходит восстановление); таким образом создается ток, который можно использовать для совершения работы. Заметьте, что знак “+” катода может толковаться как знак, указывающий электрод, через который электроны входят в элемент, а знак “-” анода указывает место, где электроны выходят из элемента.

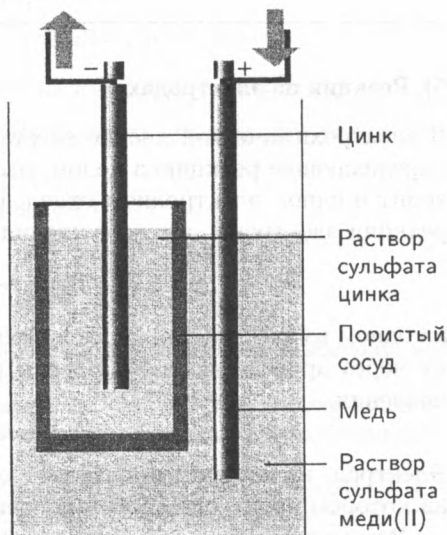
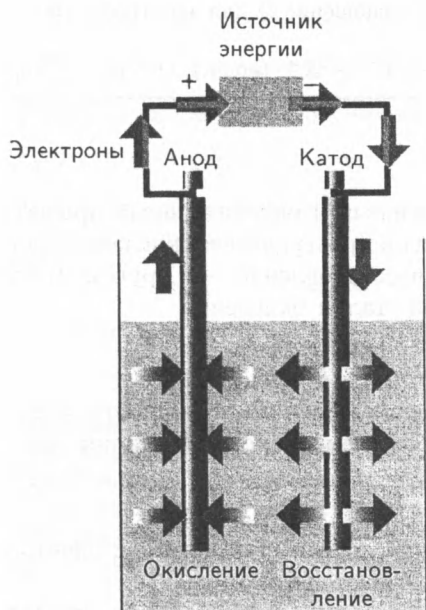


Рис. 10.8. В электролитической ячейке электроны перемещаются по цепи за счет внешнего источника. Хотя в этом случае на катоде по-прежнему происходит процесс восстановления, он в данном случае является отрицательным электродом, в то время как анод, на котором происходит процесс окисления, — положительным.

Рис. 10.9. Одна из разновидностей элемента Даниэля. Катодом является медный электрод, анодом — цинковый. Электроны выходят из элемента через цинковый электрод и вновь входят в элемент через медный электрод.

электродном пространстве электроны должны отбираться от присутствующих там частиц, так как окисление не происходит самопроизвольно, и, следовательно, через катод должны подводиться электроны, обеспечивающие восстановление. Следовательно, в электролитической ячейке анод должен быть относительно более положительным, чем катод (рис. 10.8).

10.4. Типы гальванических элементов

В элементе наиболее простого типа имеется один общий для обоих электродов электролит (как показано на рис. 10.7). В некоторых случаях электроды необходимо погрузить в различные электролиты, как в элементе Даниэля, в котором окислительно-восстановительной парой на одном электроде является Cu^{2+}/Cu , а на другом — Zn^{2+}/Zn (рис. 10.9). В **электролитно-концентрационном элементе** электродные отделения идентичны во всем, кроме концентраций электролитов. В **электродно-концентрационном элементе**

сами электроды имеют разные концентрации: это либо газовые электроды, работающие при разных давлениях, либо амальгамы (растворы в ртути) с разными концентрациями.

а) Жидкостный контактный потенциал

В элементе, в котором соприкасаются два различных раствора электролитов, как в элементе Даниэля, имеется дополнительный источник разности потенциалов на границе между двумя электролитами. Этот потенциал называется **жидкостным контактным (или диффузионным) потенциалом** E_{ij} на границе раздела двух электролитов. Другим примером контактного потенциала является потенциал между растворами соляной кислоты различной концентрации. На границе раздела подвижные ионы H^+ диффундируют в более разбавленный раствор. Вслед за ними диффундируют и большие по размеру ионы Cl^- , но сначала более медленно, в результате чего возникает разность потенциалов на границе раздела. Затем, после короткого начального периода, устанавливается такое значение потенциала, при котором указанные ионы диффундируют с одинаковыми скоростями. Жидкостный контакт имеется во всех элементах электролитно-концентрационного типа и отсутствует в электродно-концентрационных элементах.

Вклад жидкостного контакта в потенциал может быть снижен (до 1–2 мВ) при соединении электролитных отделений через солевой мостик (рис. 10.10). Механизм действия солевого мостика заключается в том, что жидкостные контактные потенциалы на его концах практически не зависят от

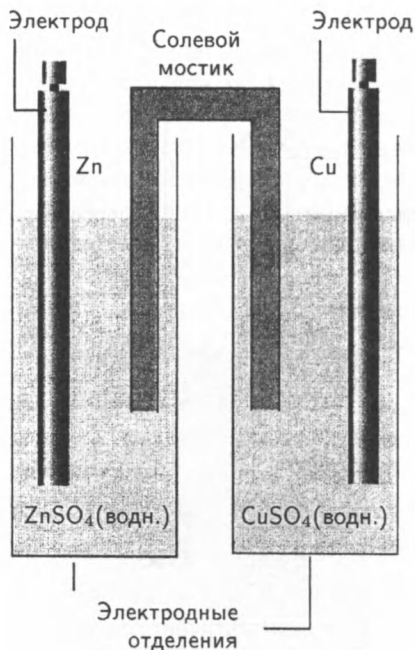
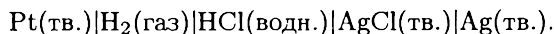


Рис. 10.10. Солевым мостиком, представляющим собой перевернутую U-образную трубку, заполненную концентрированным раствором соли в геле, имеет два противоположных контактных потенциала, которые практически компенсируют друг друга.

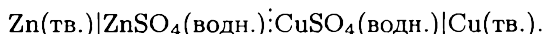
концентраций двух разбавленных растворов и таким образом фактически компенсируются.

б) Обозначения

В принятой форме записи процессов в электрохимических ячейках фазовые границы обозначаются вертикальными линиями. Например, схема элемента, показанного на рис. 10.11, записывается следующим образом:



Жидкостный контакт обозначается \vdots , поэтому схема элемента, показанного на рис. 10.9, записывается так:



Двойная вертикальная линия \parallel обозначает границу раздела, для которой принимается, что контактный потенциал устранен. Тогда схема элемента на рис. 10.10 записывается следующим образом:

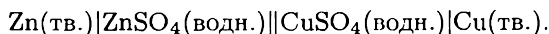


Схема элемента электролитно-концентрационного типа, в котором устранен жидкостный контактный потенциал, записывается в виде

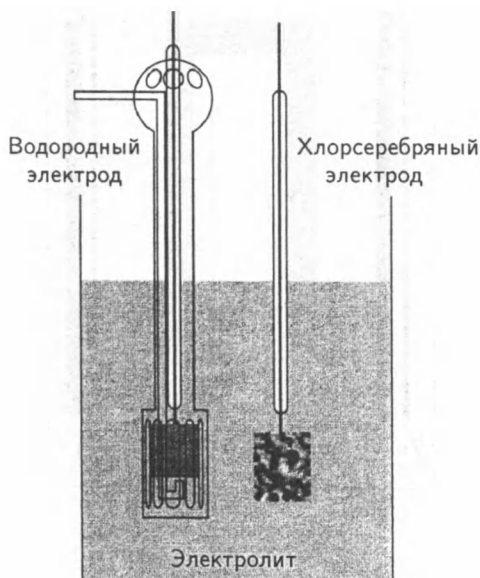
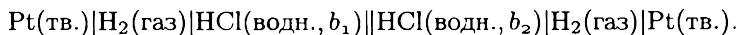
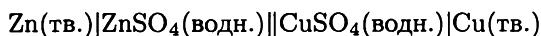


Рис. 10.11. Типичная ячейка для измерения стандартного потенциала состоит из водородного электрода (слева) и из электрода на основе тестируемой пары (справа).

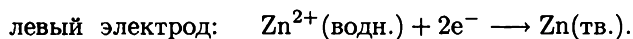
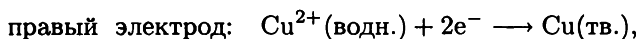
в) Реакция в электрохимической ячейке

Ток, производимый гальваническим элементом, возникает в результате протекающей в нем самопроизвольной химической реакции. Реакция в элементе записывается в предположении, что справа расположен катод и, следовательно, в правом отделении происходит самопроизвольная реакция восстановления. Далее будет объяснено, как определить, является ли правый электрод на самом деле катодом; если это так, то самопроизвольной является реакция в ячейке в том виде, как она записана. Если же катодом оказывается левый электрод, то самопроизвольной является обратная реакция.

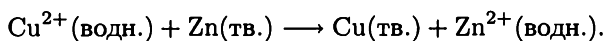
Чтобы написать реакцию в ячейке, соответствующую ее схеме, прежде всего необходимо написать правую полуреакцию как восстановление (потому что допускается ее самопроизвольность). Далее надо вычистить из нее левую полуреакцию восстановления (так как по смыслу на этом электроде происходит окисление). Так, в ячейке



на двух электродах происходят следующие полуреакции восстановления:



Следовательно, суммарная реакция в ячейке представляет собой их разность:



г) Потенциал элемента

Электрохимический элемент, в котором полная реакция не находится в равновесии, может производить электрическую работу, так как реакция заставляет электроны перемещаться по внешней цепи. Работа, которую может осуществлять перенос электронов, зависит от разности потенциалов между двумя электродами. Эта разность потенциалов называется потенциалом элемента и измеряется в вольтах (В). Когда потенциал элемента достаточно велик, данное количество электронов, перемещающихся между электродами, может произвести большую электрическую работу. Когда потенциал элемента мал, то же число электронов может произвести лишь малую работу. Элемент, в котором полная реакция находится в состоянии равновесия, производить работу не может, и его потенциал равен нулю.

Известно (см. разд. 4.5д), что максимальная электрическая работа, которую может совершить система (элемент), определяется величиной ΔG ; в частности, для самопроизвольного процесса (для которого ΔG и w — отрицательные величины) при постоянных температуре и давлении

$$w_{e,\text{max}} = \Delta G. \tag{10.31}$$

Здесь символом w_e обозначена электрическая работа — особый вид работы, отличной от работы расширения. Следовательно, чтобы сделать термодинамические выводы на основании измерения работы, которую может произвести

ячейка, нужно убедиться, что она работает обратимо. Только в этом случае она производит максимальную работу и уравнение (10.31) может быть использовано для связывания величин работы и ΔG . Кроме того, в разд. 9.1а было показано, что энергия Гиббса реакции $\Delta_r G$ является производной, соответствующей определенному составу реакционной смеси. Следовательно, для измерения величины $\Delta_r G$ необходимо убедиться, что элемент работает обратимо при определенном фиксированном составе. Оба этих условия достигаются при измерении потенциала элемента, когда он сбалансирован источником напряжения противоположного знака и такой же величины, так что реакция протекает обратимо, состав постоянен и ток отсутствует: в результате реакция в элементе уравновешена и не протекает. Возникающая разность потенциалов называется **электродвижущей силой** (эдс) E элемента.

д) Соотношение между E и $\Delta_r G$

Соотношение между энергией Гиббса и эдс элемента имеет вид

$$-\nu F E = \Delta_r G. \quad (10.32)$$

Здесь F — **постоянная Фарадея**, $F = eN_A$, величина заряда 1 моля электронов. Это уравнение, вывод которого дается в обосновании 10.3, выражает связь между данными измерений электрических параметров и термодинамическими величинами. Оно является основой всего последующего изложения.

Обоснование 10.3.

Рассмотрим изменение величины G для случая, когда реакция в ячейке осуществляется при бесконечно малом изменении $d\xi$ некоторого состава. В обосновании 9.1 было показано, что при фиксированных температуре и давлении изменение величины G выражается соотношением

$$dG = \sum_J \mu_J dn_J = \sum_J \nu_J \mu_J d\xi.$$

Энергия Гиббса реакции $\Delta_r G$ при заданном составе выражается соотношением

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \sum_J \nu_J \mu_J.$$

Таким образом,

$$dG = \Delta_r G d\xi.$$

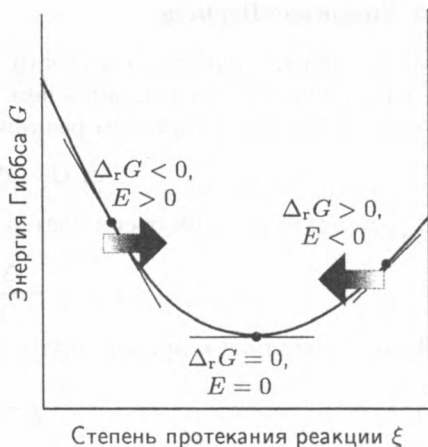
Следовательно, максимальная работа, которую может произвести реакция при ее протекании на величину $d\xi$ при постоянных температуре и давлении без учета работы расширения, равна

$$dw_e = \Delta_r G d\xi.$$

Эта работа является бесконечно малой, и состав системы фактически остается постоянным.

Допустим, что реакция протекает на величину $d\xi$; тогда $\nu d\xi$ электронов должны перейти с анода на катод. Суммарный заряд, перенесенный при этом между электродами, равен $-\nu e N_A d\xi$ (так как количество электронов равно $\nu d\xi$, а заряд моля электронов равен $-e N_A$). Следовательно, суммарный перенесенный заряд равен $-\nu F d\xi$, так как $e N_A = F$.

Рис. 10.12. Самопроизвольная реакция протекает в направлении снижения энергии Гиббса (см. гл. 9). Направление самопроизвольного протекания может быть выражено через эдс элемента E . Реакция в том виде, как она записана, протекает самопроизвольно (слева направо на рисунке), когда $E > 0$. Обратная реакция протекает самопроизвольно в том случае, когда $E < 0$. Когда реакция находится в равновесии, потенциал элемента равен нулю.



Для случая, когда бесконечно малый заряд $-\nu F d\xi$ переносится с анода на катод, совершенная работа равна произведению заряда на разность потенциалов E (см. табл. 2.1 и приложение 2 (ч. 3)):

$$dw_e = -\nu F E d\xi.$$

Если данное соотношение приравнять предыдущему, то величины $d\xi$ сократятся и получится уравнение (10.32).

Из уравнения (10.32) следует, что по известной величине энергии Гиббса реакции при заданном составе можно установить эдс элемента при этом составе. Заметим, что отрицательное значение энергии Гиббса реакции, соответствующее самопроизвольной реакции в элементе, отвечает положительной эдс элемента. С другой стороны, уравнение (10.32) показывает, что движущая сила элемента (его эдс) пропорциональна тангенсу угла наклона зависимости энергии Гиббса от степени протекания реакции. Реакция в системе, далекой от равновесия (когда наклон крутой), вероятно, проявляет сильную тенденцию к перемещению электронов по внешней цепи (рис. 10.12). Когда наклон близок к нулю (реакция в ячейке близка к равновесию), эдс элемента мала.

Пояснение 10.5.

Чтобы оценить эдс типичного элемента, зададим $\Delta_r G \approx -100 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $\nu = 1$; в результате получаем

$$E \approx - \frac{(-100 \times 10^3 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1})}{1 \times (96 \times 10^3 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1})} \approx 1 \text{ В.}$$

Здесь использовано равенство $1 \text{ Дж} = 1 \text{ Кл} \cdot \text{В}$.

е) Уравнение Нернста

Можно пойти дальше и соотнести электродвижущую силу элемента с активностями участников реакции в нем. Согласно уравнению (9.11) энергия Гиббса реакции связана с составом реакционной смеси соотношением

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q.$$

В результате деления обеих частей этого соотношения на $-\nu F$ получаем

$$E = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{\nu F} - \frac{RT}{\nu F} \ln Q.$$

Первое слагаемое в правой части обозначается как

$$E^\ominus = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{\nu F} \quad [10.33]$$

и называется **стандартной эдс элемента**. Величина E^\ominus представляет собой стандартную энергию Гиббса реакции, выраженную в вольтах. Следовательно,

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{\nu F} \ln Q. \quad (10.34)$$

Уравнение, выражающее зависимость эдс элемента от состава, называется **уравнением Нернста**; зависимости эдс элемента от состава, описываемые данным уравнением, показаны на рис. 10.13.

Из уравнения (10.34) следует, что стандартная эдс элемента (которая далее будет основным предметом обсуждения) может быть интерпретирована как эдс

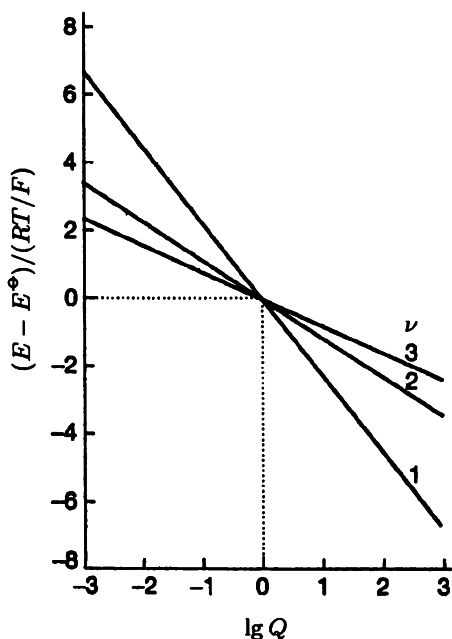


Рис. 10.13. Зависимость эдс элемента от величины Q для различных значений ν (числа переносимых электронов). Так как при 298 К $RT/F = 25.69$ мВ, то на оси ординат нанесены кратные этой величине значения.

элемента, когда все реагенты и продукты находятся в стандартных состояниях, так как в этом случае все активности равны 1, $Q = 1$ и $\ln Q = 0$. Однако не следует забывать, что стандартная эдс — это лишь преобразованная форма стандартной энергии Гиббса реакции.

Пояснение 10.6.

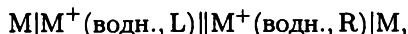
Так как при 25°C $RT/F = 25.7$ мВ, удобно использовать уравнение Нернста в виде

$$E = E^\ominus - \frac{25.7 \text{ мВ}}{\nu} \ln Q.$$

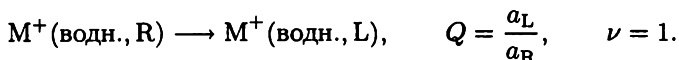
Отсюда следует, что для реакции, для которой $\nu = 1$, при увеличении Q в 10 раз эдс уменьшается на 59.2 мВ.

ж) Концентрационные элементы

Уравнение Нернста можно использовать для вычисления эдс электролитно-концентрационного элемента. Рассмотрим элемент



в котором растворы L и R имеют разные моляльности. Соответствующая ему реакция записывается как



Стандартная эдс элемента равна нулю, так как элемент не может производить электрический ток, когда два электродных отделения идентичны (и, в частности, для реакции в элементе $\Delta_r G^\ominus = 0$). Следовательно, эдс элемента, у которого концентрации в двух его отделениях различны, равна

$$E = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{L}}}{a_{\text{R}}} \approx -\frac{RT}{F} \ln \frac{b_{\text{L}}}{b_{\text{R}}}. \quad (10.35)$$

Если R — более концентрированный раствор, то $E > 0$. С точки зрения физики, положительный потенциал возникает потому, что положительные ионы имеют тенденцию к восстановлению, получая электроны от электрода. Этот процесс преобладает в правом электродном отделении с более концентрированным раствором.

Важным примером системы, которая соответствует данному описанию, является мембрана биологической клетки, более проницаемая для ионов K^+ , чем для ионов Na^+ или Cl^- . Так, в ферменте ($\text{Na}^+ - \text{K}^+$)-АТФаза гидролиз АТФ вызывает перекачивание ионов через мембрану. Например, концентрация ионов K^+ внутри неактивной нервной клетки приблизительно в 20 раз выше, чем снаружи, в то время как концентрация Na^+ снаружи клетки приблизительно в 10 раз выше, чем внутри. Разность концентраций ионов приводит к трансмембранной разности потенциалов, равной приблизительно -62 мВ. Отрицательный знак этой величины означает, что внутренняя область имеет отрицательный потенциал. Эта разность потенциалов называется также потенциалом покоя клеточной мембраны.

Трансмембранная разность потенциалов играет исключительно важную роль в распространении нервных импульсов. При получении импульса, называемого **потенциалом действия**, участок мембраны нервной клетки становится проницаемым для ионов Na^+ , и трансмембранная разность потенциалов изменяется. Чтобы распространиться вдоль нервной клетки, потенциал действия должен изменить трансмембранную разность потенциалов по крайней мере на 20 мВ, до менее отрицательных значений, чем -40 мВ. Такое распространение происходит, когда потенциал действия в одной области мембраны инициирует потенциал действия в соседней области, в то время как области мембраны позади движущегося потенциала действия возвращаются к потенциалу покоя.

э) Равновесные элементы

В электрохимии исключительно важное значение имеет особый случай уравнения Нернста. Предположим, что реакция пришла в равновесие; тогда $Q = K$, где K — константа равновесия реакции в элементе. Однако при равновесии реакция не может производить работу и соответственно не может создавать разность потенциалов между электродами гальванического элемента. Следовательно, подстановка $E = 0$ и $Q = K$ в уравнение Нернста дает

$$\ln K = \frac{\nu FE^\ominus}{RT}. \quad (10.36)$$

Это очень важное уравнение позволяет определять константы равновесия из измеряемых стандартных потенциалов элементов. Однако перед тем, как активно его использовать, необходимо установить следующий результат.

Пояснение 10.7.

Так как стандартный потенциал элемента Даниэля равен $+1.10$ В, константа равновесия для происходящей в нем реакции $\text{Cu}^{2+}(\text{водн.}) + \text{Zn}(\text{тв.}) \longrightarrow \text{Cu}(\text{тв.}) + \text{Zn}^{2+}(\text{водн.})$, для которой $\nu = 2$, при 298.15 К равна $K = 1.5 \times 10^{37}$. Отсюда следует, что замещение меди цинком происходит практически до конца.

10.5. Стандартные потенциалы

Гальванический элемент представляет собой комбинацию двух электродов, и для каждого из них можно выделить характерный вклад в суммарный потенциал элемента. Хотя невозможно измерить вклад отдельного электрода, можно приписать потенциалу одного из электродов нулевое значение и исходя из этого определить значения для других электродов. В качестве такого электрода независимо от температуры выбран **стандартный водородный электрод (СВЭ)**:

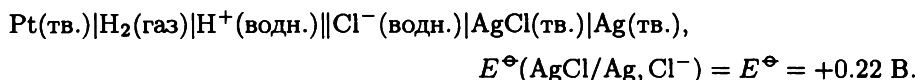


Стандартный потенциал E^\ominus для другой электродной пары определяется в ячейке, где правым электродом является данная пара, а левым электродом —

стандартный водородный электрод. Например, стандартный потенциал пары Ag^+/Ag равен стандартной эдс следующей ячейки¹⁾:



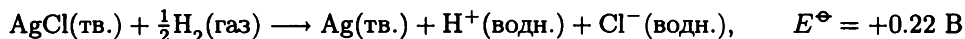
Аналогично стандартный потенциал пары $\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-$ равен стандартной эдс ячейки



Хотя стандартный потенциал записывается таким образом, как будто он относится к полуреакции, например,



следует понимать, что эти соотношения являются краткой формой записи полной реакции



и что стандартный потенциал определяется свойствами водородного электрода в той же мере, как и парой, к которой относится величина потенциала. В табл. 10.7 представлены значения стандартных потенциалов при 298 К.

Таблица 10.7. Стандартные потенциалы при 298 К^{а)}

Электродная пара	$E^\ominus/\text{В}$
$\text{Ce}^{4+}(\text{водн.}) + e^- \longrightarrow \text{Ce}^{3+}(\text{водн.})$	+1.61
$\text{Cu}^{2+}(\text{водн.}) + 2e^- \longrightarrow \text{Cu(тв.)}$	+0.34
$\text{AgCl(тв.)} + e^- \longrightarrow \text{Ag(тв.)} + \text{Cl}^-(\text{водн.})$	+0.22
$2\text{H}^+(\text{водн.}) + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{газ})$	0
$\text{Zn}^{2+}(\text{водн.}) + 2e^- \longrightarrow \text{Zn(тв.)}$	-0.76
$\text{Na}^+(\text{водн.}) + e^- \longrightarrow \text{Na(тв.)}$	-2.71

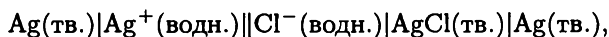
^{а)} Дополнительные данные приведены в приложении 3 (ч. 3).

Важная особенность стандартных эдс элементов и стандартных потенциалов электродов состоит в том, что эти величины не изменяются, если уравнение химической реакции в данном элементе или уравнение полуреакции умножить на некоторый численный коэффициент. Данный коэффициент увеличивает значение стандартной энергии Гиббса реакции. Но он увеличивает во столько же раз и число переносимых электронов, и в соответствии с уравнением (10.33) значение E^\ominus остается неизменным.

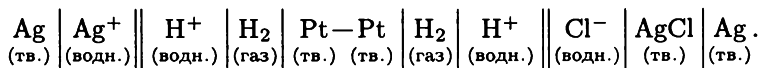
¹⁾ Здесь и далее все значения относятся к 298 К.

а) Связь эдс элемента с индивидуальными стандартными потенциалами

Стандартная эдс элемента, образованного любыми двумя электродами, рассчитывается как разность их стандартных потенциалов. Это объясняется тем, что такой элемент, как



эквивалентен двум элементам, соединенным следующим образом:



Суммарный потенциал такого комбинированного элемента и, следовательно, потенциал интересующего нас элемента равен

$$E^\ominus = E^\ominus(\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-) - E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = -0.58 \text{ В.}$$

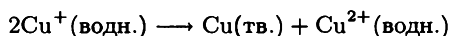
Стандартные потенциалы, представленные в табл. 10.7, можно использовать аналогичным образом, так что стандартная эдс элемента представляет собой разность стандартных потенциалов правого и левого электродов:

$$E^\ominus = E^\ominus(\text{правый}) - E^\ominus(\text{левый}). \quad (10.38)$$

Из равенства $\Delta G^\ominus = -\nu F E^\ominus$ следует, что при $E^\ominus > 0$ для соответствующей реакции в элементе $K > 1$.

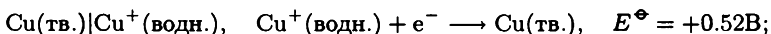
Пояснение 10.8.

Чтобы рассчитать константу равновесия реакции диспропорционирования

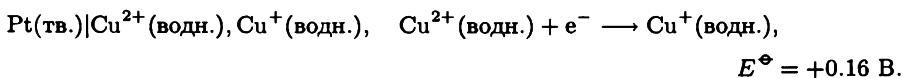


при 298.15 К необходимо рассмотреть следующий элемент:

правый электрод:



левый электрод:



Стандартная эдс данного элемента равна

$$E^\ominus = +0.52 \text{ В} - 0.16\text{В} = +0.36 \text{ В.}$$

Отсюда при $\nu = 1$ получаем

$$\ln K = \frac{0.36 \text{ В}}{0.025693 \text{ В}} = \frac{0.36}{0.025693}.$$

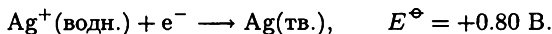
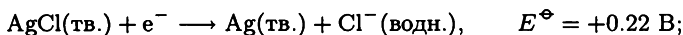
Следовательно, $K = 1.2 \times 10^6$.

Пример 10.2. Расчет константы равновесия.

Оцените константу растворимости хлорида серебра (константу равновесия для растворения AgCl(тв.)) и его растворимость из данных для потенциала электрохимического элемента при 298.15 К.

Методика решения. Необходимо найти комбинацию электродов, которые воспроизводят равновесие растворения, и затем установить связь константы растворимости с константой равновесия реакции в элементе. Рассчитайте величину стандартной эдс элемента из величин стандартных потенциалов и подставьте полученное значение в уравнение (10.36). Выразите произведение растворимости через растворимость S , представляющую собой равновесную концентрацию растворенного вещества, и решите полученное уравнение относительно S .

Ответ. В примере 10.1 было показано, что процесс растворения может быть представлен как разность следующих полуреакций:



В результате стандартная эдс равна -0.58 В . Отсюда при $\nu = 1$ получаем

$$\ln K = \frac{\nu E^\ominus}{RT/F} = \frac{1 \times (-0.58 \text{ В})}{2.5693 \times 10^{-2} \text{ В}} = -\frac{0.58}{2.5693 \times 10^{-2}}.$$

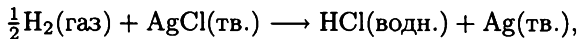
Следовательно, $K = 1.6 \times 10^{-10}$. Так как $K = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-} \approx S^2$, то $S = 1.3 \times 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$.

Упражнение 10.6. Рассчитайте константу растворимости и растворимость хлорида ртути(I) при 298.15 К. *Подсказка.* Ион ртути(I) представляет собой двухатомную частицу Hg_2^{2+} .

$$[2.6 \times 10^{-18}, 8.7 \times 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}]$$

б) Измерение стандартных потенциалов

Способ измерения стандартного потенциала можно проиллюстрировать на конкретном примере хлорсеребряного электрода. Измерение осуществляется в «элементе Харнеда»:



для которого уравнение Нернста имеет вид

$$E = E^\ominus(\text{AgCl/Ag, Cl}^-) - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}}{(f_{\text{H}_2}/p^\ominus)^{1/2}}$$

Допустим, что $f = p^\ominus$, и для упрощения стандартный потенциал будем записывать как E^\ominus . Активности можно выразить через моляльность b и средний коэффициент активности γ_{\pm} , используя уравнение (10.11):

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln b^2 - \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\pm}^2.$$

Преобразуя это уравнение, получаем соотношение

$$E + \frac{2RT}{F} \ln b = E^\ominus - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm}. \quad (10.39)$$

Из предельного закона Дебая—Хюккеля для 1,1-электролита следует, что $\ln \gamma_{\pm} \propto -b^{1/2}$ (отметим, что натуральный логарифм пропорционален десятичному, используемому в уравнении (10.17)). Следовательно, обозначая коэффициент пропорциональности в этом соотношении как $\frac{FC}{2RT}$, получаем

$$E + \frac{2RT}{F} \ln b = E^\ominus + Cb^{1/2}.$$

Находим зависимость стоящего слева выражения от $b^{1/2}$ в некотором интервале моляльностей и экстраполируем к $b = 0^1$. Значение функции при $b^{1/2} = 0$ является значением E^\ominus (для хлорсеребряного электрода).

Пример 10.3. Определение стандартной эдс элемента.

При 25 °С эдс элемента Pt(тв.)|H₂(газ, p^\ominus)|HCl(водн., b)|AgCl(тв.)|Ag(тв.) имеет следующие значения:

$b/(10^{-3} b^\ominus)$	3.215	5.619	9.138	25.63
E/V	0.52053	0.49257	0.46860	0.41824

Определите стандартную эдс данного элемента.

Методика решения. Прodelайте описанную выше процедуру, но в соответствии с реакцией в данном элементе. Вначале напишите для него уравнение Нернста и затем выразите активности, входящие в величину Q , через средние коэффициенты активности. Если использовать предельный закон Дебая—Хюккеля, эта величина оказывается пропорциональной $b^{1/2}$. Однако записывать все константы нет необходимости, так как стандартная эдс элемента находится путем экстраполяции, как указано выше.

Ответ. Ионное уравнение для реакции в элементе имеет вид



так как активности всех твердых веществ равны единице, а газ находится при давлении 1 бар. Следовательно, уравнение Нернста записывается в виде

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}.$$

Активности связаны с моляльностью b вещества HCl уравнением

$$a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\pm}^2 b_{\text{H}^+} b_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\pm}^2 b^2,$$

так как для полностью диссоциированной кислоты $b_{\text{H}^+} = b_{\text{Cl}^-} = b$. Отсюда легко получается следующая форма уравнения Нернста:

$$E + \frac{2RT}{F} \ln b = E^\ominus + Cb^{1/2}.$$

¹) При более точных расчетах в левую часть последнего уравнения вводится составляющая $b^{1/2}$, а в правой части используется поправочная величина более высокого порядка из уравнения расширенного закона Дебая—Хюккеля.

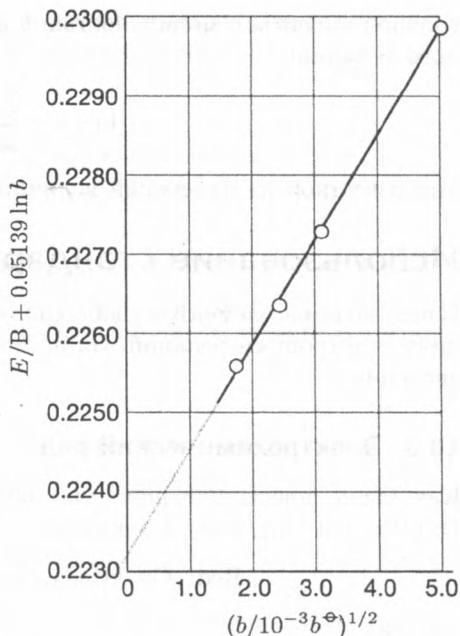


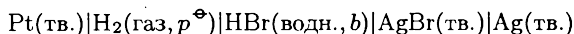
Рис. 10.14. График и способ экстраполяции, используемые для экспериментального определения стандартной эдс элемента. Отрезок на оси ординат при $b^{1/2} = 0$ дает E^{\ominus} .

Здесь в величине C объединены константы, входящие в предельный закон. Теперь с использованием соотношения $\frac{2RT}{F} = 0.05139$ В строим следующую таблицу:

$b/(10^{-3} b^{\ominus})$	3.215	5.619	9.138	25.63
$(b/(10^{-3} b^{\ominus}))^{1/2}$	1.793	2.370	3.023	5.063
E/V	0.52053	0.49257	0.46860	0.41824
$E/V + 0.05139 \ln b$	0.2256	0.2263	0.2273	0.2299

По этим данным построен график на рис. 10.14. Видно, что экстраполяция дает значение $E^{\ominus} = +0.2232$ В.

Упражнение 10.7. Ниже приведены данные для элемента



при 25 °С. Определите для него стандартную эдс.

$b/(10^{-4} b^{\ominus})$	4.042	8.444	37.19
E/V	0.47381	0.43636	0.36173

[0.071 В]

в) Измерение коэффициентов активности

Если известна величина стандартного потенциала электрода в элементе, то активности ионов, по отношению к которым выполняется его обратимость, можно определить, измерив эдс элемента при интересующих исследователя концентрациях ионов. Например, средний коэффициент активности ионов

соляной кислоты с моляльностью b находится из уравнения (10.39), записанного в форме

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{E^{\ominus} - E}{2RT/F} - \ln b, \quad \{10.40\}$$

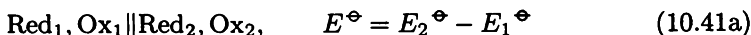
при известной из измерений величине E .

Использование стандартных потенциалов

С помощью эдс элементов удобно получать данные по энергиям Гиббса, энтальпиям и энтропиям реакций. На практике обычно определяют их стандартные значения.

10.6. Электрохимический ряд

Как было показано выше, для двух окислительно-восстановительных пар Ox_1/Red_1 и Ox_2/Red_2 в элементе



реакция



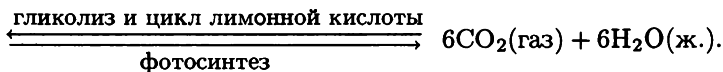
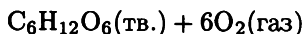
протекает самопроизвольно, если $E^{\ominus} > 0$ и, следовательно, если $E_2^{\ominus} > E_1^{\ominus}$. Так как в реакции, протекающей в элементе, Red_1 восстанавливает Ox_2 , то можно заключить, что,

согласно термодинамике, Red_1 будет стремиться восстанавливать Ox_2 , если $E_1^{\ominus} < E_2^{\ominus}$.

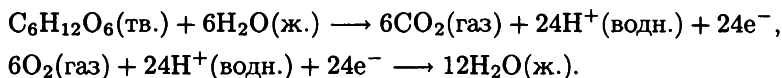
Иными словами, участник реакции с более низким значением стандартного потенциала восстанавливает вещество с более высоким значением стандартного потенциала. Последовательности реакций электронного переноса при дыхании и фотосинтезе хорошо иллюстрируют использование этого принципа (см. дополнение 10.1).

Дополнение 10.1. Биологическая конверсия энергии: роль реакций электронного переноса в синтезе аденозинтрифосфата (АТФ)

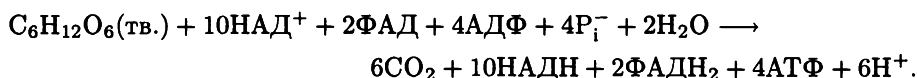
Многие важные биохимические процессы включают реакции электронного переноса. Здесь мы рассмотрим электрохимические реакции, связанные с фотосинтезом и аэробным окислением глюкозы. Этим процессам соответствуют следующие реакции:



Для экзергонического окисления одной молекулы $C_6H_{12}O_6$ требуется перенос 24 электронов к шести молекулам O_2 . Полуреакции окисления глюкозы и восстановления O_2 записываются в виде

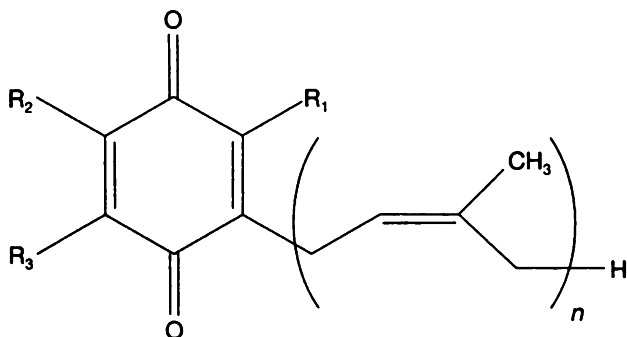
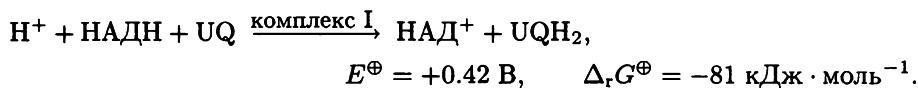


Электроны не переходят непосредственно от глюкозы к O_2 . В клетке глюкоза окисляется до CO_2 с помощью никотинамидадениндинуклеотида НАД⁺ и флавинадениндинуклеотида ФАД при гликолизе и в цикле лимонной кислоты (см. дополнение 9.2):



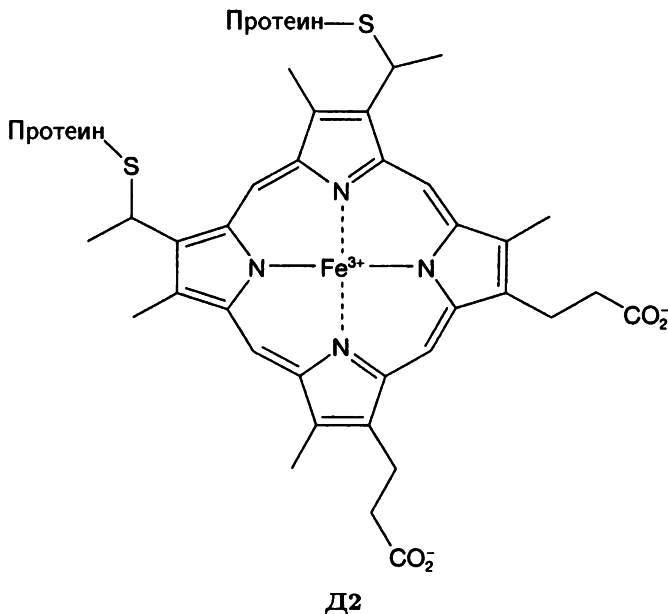
В цепи электронного переноса в митохондриях электроны от сильных восстанавливающих агентов НАДН и ФАДН₂ проходят через четыре мембранно-связанных протеиновых комплекса и два подвижных переносчика электронов перед восстановлением O_2 до H_2O . Далее будет показано, что реакции электронного переноса вызывают синтез АТФ в трех мембранных протеиновых комплексах.

В комплексе I (НАДН:убихиноноксидоредуктаза) НАДН окисляется убихиноном (UQ, см. Д1) в ходе двухэлектронной реакции

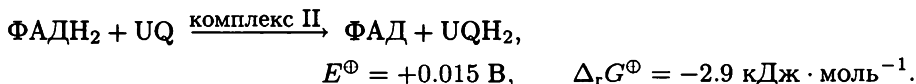


Убихинон: $R_1 = CH_3, R_2 = R_3 = OCH_3$
 Пластохинон: $R_1 = H, R_2 = R_3 = CH_3$

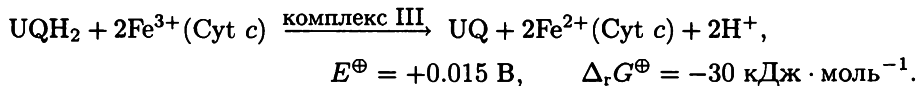
Д1



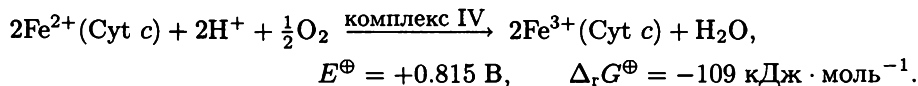
Дополнительные молекулы UQ восстанавливаются с помощью ФАДН₂ в комплексе II (сукцинатдегидрогеназа):



Восстановленный убихинон мигрирует в комплекс III (убихинол:цитохром-с-оксидоредуктаза), который катализирует восстановление протеина цитохрома с (Cyt c). Цитохром с содержит гем-с (см. D2), в котором центральный ион железа может иметь степень окисления +3 и +2. Суммарная реакция, катализируемая комплексом III, записывается в виде

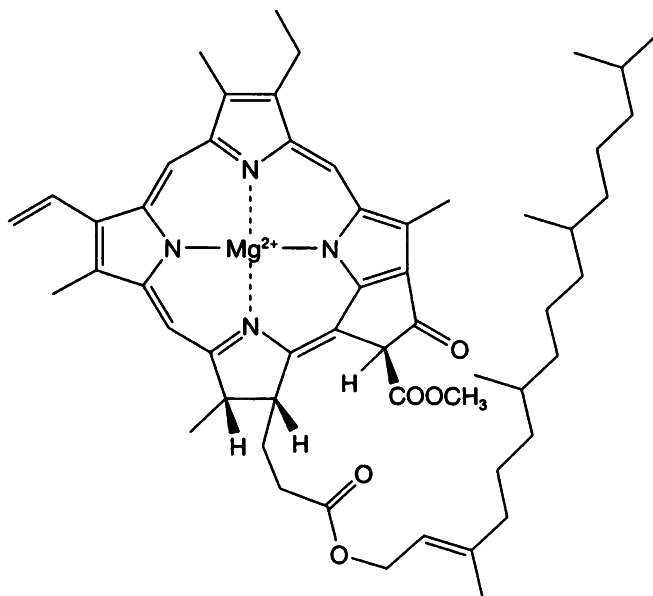


Восстановленный цитохром с переносит электроны от комплекса III к комплексу IV (ферроцитохром-с-оксидаза), в котором O₂ восстанавливается до H₂O:



Реакции, которые происходят в комплексах I, III и IV, являются достаточно экзергоническими, чтобы вызывать синтез АТФ в процессе, называемом *окислительным фосфорилированием*:

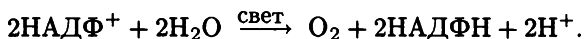




Д3

Эксперименты показывают, что при окислении трех молекул НАДН и одной молекулы ФАДН₂ в цепочке электронного транспорта в митохондриях получается 11 молекул АТФ. Далее АТФ гидролизуеться, чтобы совершить полезную биохимическую работу в клетке.

При фотосинтезе в растениях солнечная энергия вызывает превращение СО₂ в глюкозу, сопровождаемое окислением воды до О₂ ($\Delta_r G^\ominus = +2880 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Этот процесс происходит в *хлоропласте*, специальной органелле растительной клетки. Электроны переходят от восстановителя к окислителю через серию электрохимических реакций, сопровождающих синтез АТФ. Вначале лист растения поглощает солнечную энергию и переносит ее к мембранным протеиновым комплексам, известным как фотосистема I и фотосистема II¹). Поглощение солнечного света снижает восстановительный потенциал особых димеров молекул хлорофилла *a* (см. Д3), известных как Р700 (в фотосистеме I) и Р680 (в фотосистеме II). В высокоэнергетических, или возбужденных, состояниях Р680 и Р700 инициируют реакции электронного переноса, которые проявляются в окислении воды до О₂ и восстановлении НАДФ⁺ до НАДФН²):

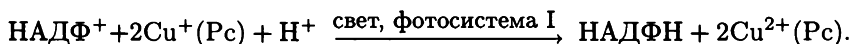


Ясно, что для протекания этой реакции необходима солнечная энергия, так как в темноте $E^\ominus = -1.135 \text{ В}$ и $\Delta_r G^\ominus = +438.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

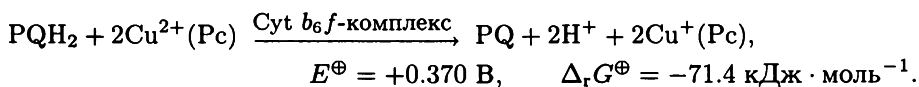
¹) Детали процесса переноса энергии излагаются в разд. 26.11 и в дополнении 26.2 (ч. 3).

²) НАДФ⁺ является формой НАД⁺, в которой фосфатная группа ковалентно связана с карбогидратной частью молекулы. См. дополнение 9.1.

Действуя согласованно, фотосистема I и фермент ферредоксин-НАДФ⁺-оксидоредуктаза катализируют вызываемое светом восстановление НАДФ⁺ до НАДФН. Необходимые для этого электроны первоначально получают от P700 в возбужденном состоянии. Образующийся при этом P700⁺ затем восстанавливается подвижным переносчиком электронов пластоцианином (Pc) — белком, в котором связанный ион меди может иметь степень окисления +2 и +1. Суммарная реакция имеет вид

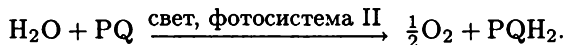


Окисленный пластоцианин получает электроны от восстановленного пластохинона (PQ, см. Д1). Этот процесс катализируется комплексом цитохромов *b₆f* — мембранным протеиновым комплексом, похожим на комплекс III в митохондриях



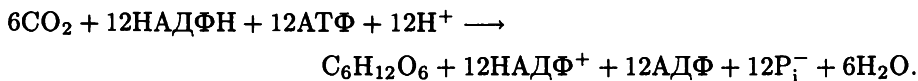
Эта реакция достаточно экзергонична, чтобы вызывать синтез АТФ в процессе, известном как *фотофосфорилирование*.

Пластохинон восстанавливается водой в процессе, катализируемом светом и фотосистемой II. Электроны, необходимые для восстановления пластохинона, первоначально получают от P680 в возбужденном состоянии. Образующаяся в результате форма P680⁺ затем восстанавливается водой. Суммарная реакция записывается в виде



Таким путем фотосинтез в растениях использует имеющиеся в изобилии источники электронов (вода) и энергии (солнце) для осуществления эндергонического восстановления НАДФ⁺, сопровождающегося синтезом АТФ. Эксперименты показывают, что при образовании в хлоропласте зеленых растений каждой молекулы НАДФ происходит синтез одной молекулы АТФ.

Молекулы АТФ и НАДФН, образующиеся в ходе возбуждаемых светом реакций электронного переноса при фотосинтезе в растениях, принимают участие в непосредственном восстановлении CO₂ до глюкозы в хлоропласте:



Подводя итоги, можно сказать, что электрохимические реакции с участием мембранных протеиновых комплексов обеспечивают накопление энергии в форме АТФ. Фотосинтез растений использует солнечную энергию для переноса электронов от восстановителя (вода) к диоксиду углерода. В этом процессе в клетке синтезируются высокоэнергетические молекулы (углеводы, в частности глюкоза). Животные питаются углеводами, получающимися при фотосинтезе. В ходе аэробного метаболизма молекулы O₂, высвобождающиеся при фотосинтезе в качестве побочного продукта, используются для окисления углеводов

до CO_2 . Это приводит в действие такие биологические процессы, как биосинтез, сокращение мышц, деление клеток, передача нервных импульсов. Таким образом, поддержание жизни на Земле основано на строго отрегулированном углерод-кислородном цикле, который управляется солнечной энергией.

Вопросы для обсуждения

1. В анаэробных бактериях может быть другой источник углерода (не глюкоза) и другой конечный акцептор электронов (не молекулы O_2). Могут ли бактерии эволюционировать таким образом, чтобы использовать в качестве источника метаболической энергии пару этанол/нитрат вместо пары глюкоза/ O_2 ?

2. Фотосинтетическое окисление воды до O_2 происходит в одном из ферментов, который содержит четыре иона марганца, каждый из которых может иметь степень окисления от +2 до +4. Для электрохимического получения одной молекулы O_2 требуется окисление двух молекул воды четырьмя электронами. Однако Р680 в возбужденном состоянии может отдавать пластохинону только один электрон. Объясните, каким образом электронный перенос при участии Р680 может приводить к образованию молекулы O_2 в фотосистеме II.
Посказка. Познакомьтесь с работой V. A. Szalai and G. W. Brudvig, How plants produce dioxygen. *American Scientist* **86**, 542 (1998).

Дополнительная литература

C. K. Matthews, K. E. van Holde, and K. G. Ahern, *Biochemistry*. Addison Wesley Longman, San Francisco (2000).

M. Saraste, Oxidative phosphorylation at the *fin de siècle*. *Science* **283**, 1488 (1999).

Пояснение 10.9.

Так как $E^\ominus(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}) = -0.76 \text{ В} < E^\ominus(\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}) = +0.34 \text{ В}$, реакция восстановления ионов Cu^{2+} цинком в водном растворе термодинамически выгодна.

В табл. 10.8 показана часть электрохимического ряда — металлы (и водород), расположенные в порядке увеличения их восстанавливающей способности, которая измеряется величиной стандартных потенциалов в водном растворе. Металл, расположенный в данном ряду ниже (с более низким стандартным потенциалом), способен восстанавливать ионы металлов с более высоким стандартным потенциалом. Это правило качественное. Количественная величина K получается из описанных выше расчетов. Например, чтобы определить, может ли цинк вытеснять магний из водного раствора при 298 К, мы отмечаем, что цинк расположен в электрохимическом ряду выше магния, и поэтому цинк не способен восстанавливать ионы магния из водного раствора. Цинк может восстанавливать ионы водорода, так как водород расположен в ряду выше. Однако даже для термодинамически разрешенных реакций могут возникать кинетические затруднения, приводящие к очень низким скоростям реакций.

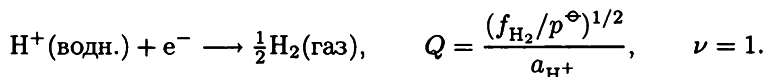
Таблица 10.8. Электрохимический ряд металлов^{а)}

<i>Наиболее слабый восстановитель</i>
Золото
Платина
Серебро
Ртуть
Медь
(Водород)
Свинец
Олово
Никель
Железо
Цинк
Хром
Алюминий
Магний
Натрий
Кальций
Калий
<i>Наиболее сильный восстановитель</i>

^{а)} Более полный ряд см. в табл. 10.7 приложения 3 (ч. 3).

10.7. Измерение величин рН и рK_а

На водородном электроде протекает следующая полуреакция:



Если принять, что $f_{\text{H}_2} = p^\ominus$ и $E^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$, то потенциал электрода равен

$$E(\text{H}^+/\text{H}_2) = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = -\frac{RT \ln 10}{F} \text{pH}.$$

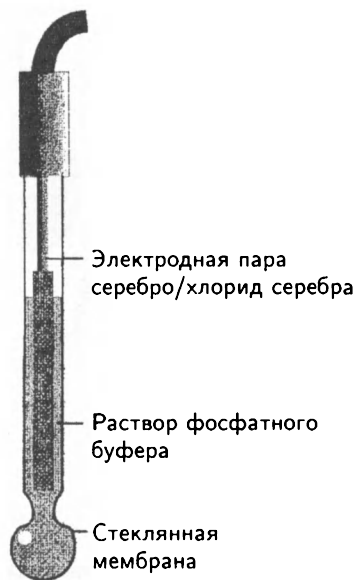
Это уравнение не противоречит физическому смыслу. Увеличение рН до значений более 0 (уменьшение активности ионов водорода ниже 1) снижает способность положительных ионов восстанавливаться на электроде, так что следует ожидать, что его потенциал должен становиться отрицательным. При 25 °С, когда $\frac{RT}{F} = 25.69$ мВ, это соотношение принимает вид

$$E(\text{H}^+/\text{H}_2) = -59.16 \text{ мВ} \times \text{pH}. \quad (10.42)$$

Увеличение рН на единицу снижает потенциал электрода на 59 мВ.

Измерение рН раствора в принципе является очень простым, так как основано на измерении потенциала водородного электрода, погруженного в соответствующий раствор. Левый электрод элемента обычно представляет собой насыщенный каломельный электрод сравнения ($\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{тв.})$) с потенциалом $E(\text{кал.})$; правым электродом является водородный электрод, потенциал

Рис. 10.15. Стеклянный электрод. Обычно он используется в сочетании с каломельным электродом, контакт которого с анализируемым раствором осуществляется через солевой мостик.



которого определяется уравнением (10.42). В этом случае величина рН элемента равна

$$\text{pH} = \frac{E + E(\text{кал.})}{(-59.16 \text{ мВ})}. \quad (10.43)$$

Практическое определение величины рН раствора X проводят по соотношению

$$\text{pH} = \text{pH}(S) - \frac{FE}{RT \ln 10}, \quad (10.44)$$

где E — эдс элемента



и S — раствор со стандартным значением рН. Основными рекомендуемыми в настоящее время стандартами являются насыщенный раствор кислого тартрата калия, для которого при 25°C $\text{pH} = 3.557$, и раствор тетрабората натрия с концентрацией $0.0100 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$, для которого при той же температуре $\text{pH} = 9.180$.

Для практического использования намного удобнее косвенные методы, и водородный электрод заменяют **стеклянным электродом** (рис. 10.15). Стекло́нный электрод чувствителен к активности иона водорода, и его потенциал пропорционален рН. Он заполнен фосфатным буфером, содержащим ионы Cl^- , и если во внешней среде $\text{pH} = 7$, для него $E = 0$. Стекло́нный электрод намного удобнее в работе, чем газовый электрод, и его можно откалибровать по растворам с известными значениями рН.

Чувствительность стекло́нного электрода к активности иона гидроксония является результатом сложных процессов на поверхности раздела стекло́нной

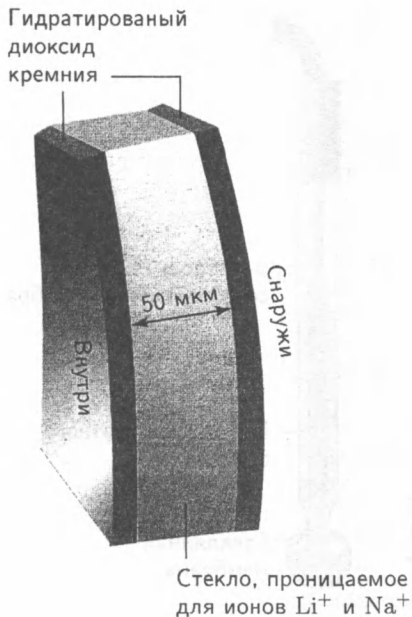


Рис. 10.16. Сечение стенки стеклянного электрода.

мембраны и растворов по обе стороны от нее. Сама мембрана пронизываема для ионов Na^+ и Li^+ , но непроницаема для ионов H_3O^+ . Следовательно, механизм возникновения разности потенциалов на мембране должен быть иным, чем для биологических мембран. Детальное изучение стеклянной мембраны показывает, что механизм связан с тонким слоем гидратированного диоксида кремния на каждой ее поверхности (рис. 10.16). Ионы водорода в анализируемом растворе модифицируют этот слой, причем степень модификации зависит от их активности в растворе, а изменение заряда внешнего слоя передается через стекло на внутренний слой ионами Na^+ и Li^+ . Согласно такому механизму активность иона гидроксония создает мембранный потенциал.

Электрохимическое определение pH открывает возможность для электрохимического определения pK_a , поскольку, как было показано в разд. 9.5в, величина pK_a кислоты равна значению pH раствора, содержащего одинаковые количества кислоты и сопряженного основания.

Можно сконструировать электроды, потенциал которых чувствителен к концентрациям других ионов (не ионов H_3O^+). Некоторые примеры таких **ионоселективных электродов** обсуждаются в дополнении 10.2.

Дополнение 10.2. Электроды, селективные к определенным веществам

Стеклянный электрод является примером *ионоселективного электрода*, т. е. электрода, который создает потенциал в присутствии раствора определенного иона. Электроды, чувствительные к ионам водорода и, следовательно, к pH, обычно являются литиевосиликатными стеклами с добавками оксидов

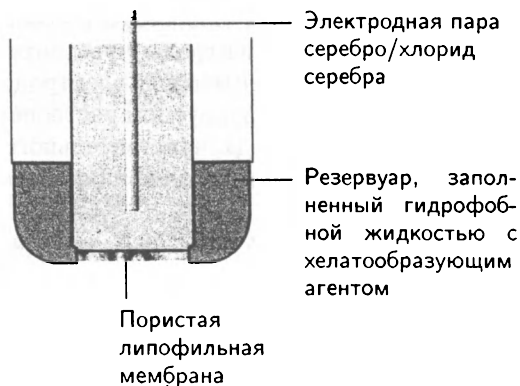


Рис. Д10.1. Строение ионоселективного электрода. Хелатные ионы способны проникать через липофильную мембрану.

тяжелых металлов. Стекло с добавками Al_2O_3 и V_2O_5 может быть чувствительным к ионам Na^+ , K^+ и NH_4^+ .

Специальные стеклянные электроды можно использовать для обнаружения присутствия некоторых газов. Простая форма электрода, чувствительного к газам, представляет собой стеклянный электрод, помещенный в манжет с водным раствором, отделенный от изучаемого раствора газопроницаемой мембраной. Когда такие газы, как диоксид серы или аммиак, диффундируют в водный раствор, они изменяют значение его рН, которое в свою очередь влияет на потенциал стеклянного электрода. Добавку фермента, превращающего некоторое соединение, например мочевины или аминокислоту, в аммиак, который влияет на величину рН, можно использовать для определения таких органических соединений.

Несколько более сложные устройства используются в качестве ионоселективных электродов, потенциал которых определяется присутствием в анализируемом растворе конкретных ионов. В одной из конструкций в резервуар малого объема, заполненный гидрофобной жидкостью, например диоктилфенилфосфонатом, встроена пористая липофильная мембрана (см. рис. Д10.1). Эта жидкость содержит хелатообразующий реагент, такой как $(\text{RO})_2\text{PO}_2^-$ (где R — радикал с числом углеродных атомов от 8 до 18), который переводит ионы в растворимое состояние путем образования комплексных соединений. Комплексные ионы могут проникать через липофильную мембрану и вследствие этого создавать трансмембранный потенциал, который регистрируется хлорсеребряным электродом внутри устройства. Можно создать электроды такого типа, селективные к разнообразным ионам, включая ионы кальция, цинка, железа, свинца и меди.

Теоретически трансмембранный потенциал должен определяться только разностью активностей веществ, для определения которых сконструирован данный электрод. На самом деле небольшая разность потенциалов, называемая *асимметричным потенциалом*, наблюдается даже тогда, когда активности

определяемых веществ одинаковы по обеим сторонам мембраны¹⁾. Кроме того, все селективные электроды чувствительны более чем к одному веществу. Например, Na^+ -чувствительный электрод дает также отклик, хотя и более слабый, на ион K^+ в анализируемом растворе. В результате действия этих эффектов потенциал электрода, чувствительного к частицам X^+ , а также к влиянию частиц Y^+ , определяется модифицированной формой уравнения Нернста

$$E = E_{\text{ап}} + \beta \frac{RT}{F} \ln (a_{\text{X}^+} + k_{\text{X,Y}} a_{\text{Y}^+}),$$

где $E_{\text{ап}}$ — асимметричный потенциал, β — экспериментальный параметр, который учитывает отклонения от уравнения Нернста, и $k_{\text{X,Y}}$ — коэффициент селективности электрода, учитывающий отклик электрода к мешающему компоненту Y^+ . Значение $\beta = 1$ показывает, что отклик электрода к активности ионов в растворе согласуется с уравнением Нернста. На практике большинство селективных электродов высокого качества имеют $\beta \approx 1$. Коэффициент селективности и, следовательно, мешающий эффект можно минимизировать при конструировании и изготовлении селективных электродов. При точных измерениях необходимо калибровать отклик электрода, измеряя $E_{\text{ап}}$, β и $k_{\text{X,Y}}$ перед экспериментами с растворами неизвестной концентрации X^+ .

Вопросы для обсуждения

1. Предложите процедуру калибровки Na^+ -селективного электрода, в ходе которой экспериментально измерялись бы значения $E_{\text{ап}}$, β и $k_{\text{X,Y}}$. Считайте, что K^+ является единственным мешающим компонентом.

2. Химики и биохимики часто заинтересованы в измерении концентрации иона в растворе, а не его активности. Способ прямой корреляции электродного потенциала и концентрации иона состоит в проведении всех измерений в растворах постоянной и высокой ионной силы. Объясните, почему пригоден такой способ.

Дополнительная литература

D. C. Harris, *Quantitative chemical analysis*. W. H. Freeman & Co., New York (1999).
J. Koryta, *Ions, electrodes, and membranes*. Wiley, New York (1992).

10.8. Термодинамические функции

Стандартная эдс элемента связана со стандартной энергией Гиббса реакции уравнением (10.33) ($\Delta_r G^\ominus = -\nu F E^\ominus$). Следовательно, измерив E^\ominus , можно найти эту важную термодинамическую величину. Ее затем можно использовать для расчета энергии Гиббса образования ионов с учетом изложенных в разд. 10.1а допущений.

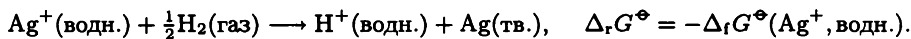
¹⁾ Асимметричный потенциал возникает в результате того, что невозможно изготовить материал мембраны, имеющий одинаковые структуру и химические свойства по всей ее толщине.

Пояснение 10.10.

В элементе



протекает реакция



Отсюда при $\nu = 1$ получаем значение

$$\Delta_f G^\ominus(\text{Ag}^+, \text{водн.}) = -(-FE^\ominus) = +77.15 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

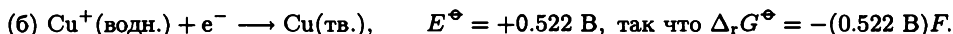
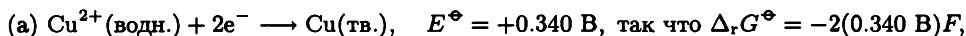
которое хорошо согласуется со значением, приведенным в табл. 2.6 в приложении 3 (ч. 3).

Пример 10.4. Нахождение стандартного потенциала из известных значений двух других стандартных потенциалов.

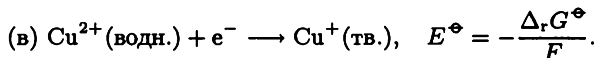
Дано, что стандартные потенциалы пар Cu^{2+}/Cu и Cu^+/Cu равны $+0.340$ и $+0.522$ В соответственно. Найдите значение $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+)$.

Методика решения. Энергии Гиббса реакции можно складывать так же, как и энтальпии реакции по закону Гесса. Следовательно, нужно, используя уравнение (10.33), перейти от значений E^\ominus к величинам $\Delta_r G^\ominus$, просуммировать их соответствующим образом и затем с помощью уравнения (10.33) вновь перейти от найденного значения $\Delta_r G^\ominus$ к искомой величине E^\ominus . Такая непрямая процедура необходима потому, что, хотя коэффициенты F сокращаются, множитель ν в общем случае не исчезает.

Ответ. Электродные реакции записываются в виде:



Искомой реакцией является



В соответствии со схемой расчета (в) = (а) – (б) находим стандартную энергию Гиббса реакции (в):

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r G^\ominus(a) - \Delta_r G^\ominus(б) = -(0.158 \text{ В}) \times F.$$

Отсюда $E^\ominus = +0.158$ В.

Примечание. Отметим, что нельзя непосредственно складывать или вычитать величины E^\ominus , а всегда необходимо оперировать значениями $\Delta_r G^\ominus$. В то же время расчет в приведенном выше примере можно обобщить в виде

$$\nu_b E^\ominus(в) = \nu_a E^\ominus(a) - \nu_б E^\ominus(б).$$

Упражнение 10.8. Рассчитайте стандартный потенциал для пары Fe^{3+}/Fe , используя значения для пар $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и Fe^{2+}/Fe .

[–0.037 В]

Температурный коэффициент стандартной эдс элемента $\left(\frac{dE^\ominus}{dT}\right)$ позволяет найти стандартную энтропию протекающей в нем реакции. Это следует из термодинамического соотношения $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$ и уравнения (10.33), объединение которых дает соотношение¹⁾

$$\frac{dE^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r S^\ominus}{\nu F}. \quad (10.45)$$

Следовательно, имеется электрохимический способ получения стандартных энтропий реакции, а с их помощью — энтропий ионов в растворе.

Наконец, можно объединить эти результаты и использовать их для нахождения стандартной энтальпии реакции:

$$\Delta_r H^\ominus = \Delta_r G^\ominus + T\Delta_r S^\ominus = -\nu F \left(E^\ominus - T \frac{dE^\ominus}{dT} \right). \quad (10.46)$$

Это выражение дает некалориметрический метод измерения $\Delta_r H^\ominus$, а также стандартных энтальпий образования ионов в растворе, если предположить, что $\Delta_f H^\ominus(\text{H}^+, \text{водн.}) = 0$. Таким образом, электрохимические измерения можно использовать для расчета всех термодинамических величин, о которых шла речь в начале данной главы.

Пример 10.5. Использование температурного коэффициента потенциала элемента.

Стандартная эдс элемента



была измерена в некотором интервале температур, и для аппроксимации этих данных был предложен полином:

$$E^\ominus/\text{В} = 0.07131 - 4.99 \times 10^{-4}(T/\text{К} - 298) - 3.45 \times 10^{-6}(T/\text{К} - 298)^2.$$

Оцените стандартные энергию Гиббса реакции, ее энтальпию и энтропию для 298 К.

Методика решения. После оценки величины E^\ominus при 298 К стандартная энергия Гиббса реакции находится по уравнению (10.33) с использованием соотношения $1 \text{ В} \cdot \text{Кл} = 1 \cdot \text{Дж}$. Стандартная энтропия реакции получается с помощью уравнения (10.45) в результате дифференцирования полинома по T и подстановки значения $T = 298 \text{ К}$. Энтальпия реакции находится по стандартным значениям энергии Гиббса и энтропии.

Ответ. При $T = 298 \text{ К}$ $E^\ominus = +0.07131 \text{ В}$, поэтому

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\ominus &= -\nu F E^\ominus = -(1) \times (9.6485 \times 10^4 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}) \times (+0.07131 \text{ В}) \\ &= -6.880 \times 10^3 \text{ Кл} \cdot \text{В} \cdot \text{моль}^{-1} = -6.880 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Температурный коэффициент потенциала элемента равен

$$\frac{dE^\ominus}{dT} = -4.99 \times 10^{-4} \text{ В} \cdot \text{К}^{-1} - 2(3.45 \times 10^{-6})(T/\text{К} - 298) \text{ В} \cdot \text{К}^{-1}.$$

¹⁾ Производная является полной, так как E^\ominus , как и $\Delta_r G^\ominus$, не зависит от давления.

При $T = 298 \text{ K}$ это выражение преобразуется в соотношение

$$\frac{dE}{dT} = -4.99 \times 10^{-4} \text{ В} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Далее из уравнения (10.45) находим энтропию реакции

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\ominus &= 1 \times (9.6485 \times 10^4 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}) \times (-4.99 \times 10^{-4} \text{ В} \cdot \text{K}^{-1}) \\ &= -48.2 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Отсюда следует, что

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\ominus &= \Delta_r G^\ominus + T \Delta_r S^\ominus \\ &= -6.880 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} + (298 \text{ K}) \times (-0.0482 \text{ кДж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}) \\ &= -21.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Примечание. Трудность осуществления такого расчета связана с необходимостью точного измерения малых температурных коэффициентов потенциала элемента. Тем не менее он является еще одним примером замечательной возможности термодинамики устанавливать связи между независимыми, на первый взгляд, величинами, в данном случае между результатами электрических измерений и тепловыми свойствами.

Упражнение 10.9. Найдите стандартный потенциал элемента Харнеда при 303 K, используя таблицы термодинамических данных.

[+0.2222 В]

Перечень основных понятий

Термодинамические свойства ионов в растворах

10.1 Термодинамические функции образования

- стандартная энтальпия образования ионов в растворе — стандартное изменение энтальпии при образовании растворов ионов из простых веществ в стандартных состояниях
- стандартные энтальпия и энергия Гиббса образования ионов, основанные на допущениях $\Delta_f H^\ominus(\text{H}^+, \text{водн.}) = 0$ и $\Delta_f G^\ominus(\text{H}^+, \text{водн.}) = 0$
- составляющие $\Delta_f G^\ominus$, использование термодинамического цикла
- уравнение Борна: $\Delta_{\text{sol}} G^\ominus = -\frac{z^2 e^2 N_A}{8\pi \epsilon_0 r_1} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right)$
- стандартные (парциальные мольные) энтропии ионов в воде, основанные на допущении $S^\ominus(\text{H}^+, \text{водн.}) = 0$

10.2 Активности ионов

- активность иона в растворе $\mu = \mu^\ominus + RT \ln a$
- коэффициент активности $a = \frac{\gamma b}{b^\ominus}$
- химический потенциал иона $\mu = \mu^{\text{ид}} + RT \ln \gamma$
- средний коэффициент активности — среднее геометрическое значение индивидуальных коэффициентов: $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^p \gamma_-^q)^{1/(p+q)}$

- суммарная энергия Гиббса ионов в растворе $G = p\mu_+ + q\mu_-$
- теория Дебая—Хюккеля — теория коэффициентов активности электролита в растворе, основанная на допущении о преобладании электростатических взаимодействий между ионами
- ионная атмосфера — усредненная по времени сферическая оболочка вокруг центрального иона, в которой противоионы превосходят по численности ионы того же заряда, что и центральный ион
- предельный закон Дебая—Хюккеля: $\lg \gamma_{\pm} = -|z_+z_-|A|I|^{1/2}$
- экранированный кулоновский потенциал $\phi_i = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon_0 r} e^{-r/r_D}$
- дебаевский радиус экранирования r_D — расстояние, на котором экранированный кулоновский потенциал уменьшается до величины $\frac{1}{e}$ значения неэкранированного потенциала; характеристика плотности ионной атмосферы
- плотность заряда ρ_i — заряд в небольшой области, деленный на объем этой области
- уравнение Пуассона — уравнение для расчета потенциала при заданном распределении заряда: $\nabla^2 \phi = -\frac{\rho}{\epsilon}$
- ионная сила $I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \frac{b_i}{b^\ominus}$
- расширенный закон Дебая—Хюккеля: $\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A|z_+z_-||I|^{1/2}}{1+B|I|^{1/2}}$

Электрохимические ячейки

- электрохимическая ячейка — устройство, в котором химическая реакция производит электрическую работу или в результате электрической работы проводится химическая реакция
- электрод — металлический проводник, который контактирует с электролитом
- электролит — ионный проводник
- электродное отделение — электрод и соответствующий электролит
- солевой мостик — концентрированный раствор электролита в агаровом геле, который замыкает электрическую цепь между двумя электродными отделениями
- гальванический элемент — электрохимическая ячейка, которая производит электричество в результате самопроизвольного протекания в ней химической реакции
- электролитическая ячейка — электрохимическая ячейка, в которой протекает несамопроизвольная реакция под воздействием внешнего источника тока

10.3 Полуреакции и электроды

- окисление — отрыв электронов от частицы
- восстановление — присоединение электронов к частице
- окислительно-восстановительная реакция — реакция, в которой происходит перенос электронов от одного участника к другому

- восстанавливающий агент (или восстановитель) — донор электронов в окислительно-восстановительной реакции
- окисляющий агент (или окислитель) — акцептор электронов в окислительно-восстановительной реакции
- полуреакция — абстрактная реакция, показывающая присоединение или отщепление электронов
- окислительно-восстановительная пара — восстанавливаемый и окисляемый участники полуреакции
- соотношение Q для полуреакции записывается так же, как соотношение Q для полной реакции, но при этом не учитываются электроны
- анод — электрод, на котором протекает реакция окисления
- катод — электрод, на котором протекает реакция восстановления

10.4 Типы гальванических элементов

- электролитно-концентрационный элемент — гальванический элемент, в котором оба электродных отделения идентичны, но концентрации электролитов различаются
- электродно-концентрационный элемент — гальванический элемент, в котором сами электроды имеют разные концентрации
- жидкостный контактный (диффузионный) потенциал — разность потенциалов на границе раздела двух электролитов
- запись элемента: | — граница раздела фаз; $\dot{}$ — жидкостный контакт; || — поверхность раздела фаз, на которой устранен жидкостный контактный потенциал
- правило записи реакции в элементе — реакция в элементе записывается в предположении, что правый электрод является катодом
- потенциал элемента — разность потенциалов между двумя электродами гальванического элемента
- электродвижущая сила (эдс) — потенциал элемента, когда он уравновешен источником напряжения противоположного знака и такой же величины, так что реакция протекает обратимо, состав постоянен и ток отсутствует
- запись потенциала элемента через энергию Гиббса реакции: $-\nu F E = \Delta_r G$
- постоянная Фарадея $F = e N_A$
- стандартное значение эдс — стандартная энергия Гиббса реакции, выраженная через потенциал: $E^\ominus = \frac{\Delta_r G^\ominus}{\nu F}$
- уравнение Нернста — уравнение, определяющее зависимость эдс элемента от состава: $E = E^\ominus - \frac{RT}{\nu F} \ln Q$
- трансмембранный потенциал $E = -\frac{RT}{F} \ln \frac{b_L}{b_R}$
- потенциал покоя — разность потенциалов на мембране нейрона в состоянии покоя
- потенциал действия — разность потенциалов на мембране нейрона, когда распространяется сигнал
- константа равновесия реакции в элементе $\ln K = \frac{\nu F E^\ominus}{RT}$

10.5 Стандартные потенциалы

- стандартный водородный электрод: $\text{Pt}|\text{H}_2(\text{газ})|\text{H}^+(\text{водн.}), E^\ominus = 0$ при всех температурах
- стандартный потенциал электродной пары E^\ominus — стандартная эдс элемента, в котором правым электродом является электродная пара, а левым электродом — стандартный водородный электрод
- стандартная эдс элемента как разность стандартных потенциалов электродов: $E^\ominus = E^\ominus(\text{правый}) - E^\ominus(\text{левый})$
- графическое определение стандартного потенциала
- электрохимическое определение коэффициентов активности

Использование стандартных потенциалов

10.6 Электрохимический ряд

- интерпретация относительных величин стандартных потенциалов: восстановление Ox_2 с помощью Red_1 термодинамически выгодно, если $E_1^\ominus < E_2^\ominus$
- электрохимический ряд — металлы (и водород), расположенные в порядке возрастания их восстанавливающей способности, измеренной по их стандартным потенциалам в водном растворе

10.7 Измерение pH и pK_a

- измерение pH и pK_a : $\text{pH} = \text{pH}(\text{S}) - \frac{FE}{RT \ln 10}$
- стеклянный электрод — электрод, чувствительный к активности иона водорода
- ионоселективный электрод — электрод, чувствительный к концентрациям иных, чем ион гидроксония, ионов

10.8 Термодинамические функции

- температурный коэффициент потенциала элемента $\frac{dE^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r S^\ominus}{\nu F}$
- определение стандартных энтропии и энтальпии реакции: $\Delta_r S^\ominus = \nu F \frac{dE^\ominus}{dT}$,
 $\Delta_r H^\ominus = -\nu F \left(E^\ominus - T \frac{dE^\ominus}{dT} \right)$

Дополнительная литература

Статьи общего характера

- A. K. Covington, R. G. Bates, and D. A. Durst, Definition of pH scales, standard reference values, and related terminology. *Pure Appl. Chem.* **57**, 531 (1985).
- R. L. DeKock, Tendency of reaction, electrochemistry, and units. *J. Chem. Educ.* **73**, 955 (1996).
- A.-S. Feiner and A. J. McEvoy, The Nernst equation. *J. Chem. Educ.* **71**, 493 (1994).
- J. J. MacDonald, Cathodes, terminals, and signs. *Educ. in Chem.* **25**, 52 (1988).
- Y. Marcus, Ionic radii in aqueous solutions. *Chem. Rev.* **88**, 1475 (1988).

- P. Millet, Electric potential distribution in an electrochemical cell. *J. Chem. Educ.* **73**, 956 (1996).
- P.J. Morgan and E. Gileadi, Alleviating the common confusion caused by polarity in electrochemistry. *J. Chem. Educ.* **66**, 912 (1989).

Учебники и справочные издания

- R. R. Adžić and E. B. Yeager, Electrochemistry. In *Encyclopedia of applied physics* (ed. G. L. Trigg), **5**, 223. VCH, New York (1993).
- M. S. Antelman, *The encyclopedia of chemical electrode potentials*, Plenum, New York (1982).
- A. J. Bard (ed.), *Encyclopedia of electrochemistry of the elements*. Marcel Dekker (1973–1986).
- A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical methods*. Wiley, New York (2000).
- A. J. Bard, R. Parsons, and J. Jordan (ed.), *Standard potentials in aqueous solution*. Marcel Dekker, New York (1985).
- J. O'M. Bockris, B. E. Conway, et al. (ed.), *Comprehensive treatise on electrochemistry*. 1–10. Plenum, New York (1980–1985).
- C. M. A. Brett and A. M. O. Brett, *Electroanalysis*. Oxford University Press (1998).
- R. G. Compton and G. H. W. Sanders, *Electrode potentials*. Oxford University Press (1998).
- W. A. Cramer and D. A. Knaff, *Energy transduction in biological membranes, a textbook of bioenergetics*. Springer-Verlag, New York (1990).
- D. R. Crow, *Principles and applications of electrochemistry*. Blackie, London (1994).
- J. Goodisman, *Electrochemistry: Theoretical foundations*. Wiley, New York (1987).
- C. H. Hamann, A. Hamnett, and W. Vielstich, *Electrochemistry*. Wiley-VCH, Weinheim (1998).
- D. A. Harris, *Bioenergetics at a glance*. Blackwell Science, Oxford (1995).
- V. M. M. Lobo, *Handbook of electrolyte solutions, Parts A and B*. Elsevier, Amsterdam (1990).
- D. Pletcher and F. C. Walsh, *Industrial electrochemistry*. Chapman and Hall, London (1993).
- P. Rieger, *Electrochemistry*. Chapman and Hall, London (1993).

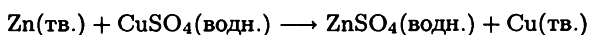
Упражнения

Вопросы

- 10.1a** Обсудите факторы, влияющие на величину энергии Гиббса образования иона в растворе.
- 10.16** Обсудите основные положения теории растворов электролитов Дебая–Хюккеля.
- 10.2a** Объясните различие между гальваническим элементом и электролитической ячейкой.
- 10.26** Объясните различие между потенциалом и электродвижущей силой элемента.
- 10.3a** Объясните метод определения стандартного потенциала элемента.
- 10.36** Объясните метод определения pH водного раствора.

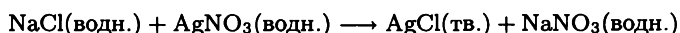
Задачи

10.4а Рассчитайте $\Delta_r H^\ominus$ для реакции



с помощью данных табл. 2.6 приложения 3 (ч. 3).

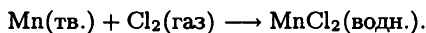
10.4б Рассчитайте $\Delta_r H^\ominus$ для реакции



с помощью данных табл. 2.6 приложения 3 (ч. 3).

- 10.5а Рассчитайте мольную растворимость хлорида ртути(II) при 25 °С, используя стандартные энергии Гиббса образования.
- 10.5б Рассчитайте мольную растворимость сульфида свинца(II) при 25 °С, используя стандартную энергию Гиббса образования $-98.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.
- 10.6а Оцените стандартную энергию Гиббса образования иона F^- (водн.) из значения для Cl^- (водн.), принимая радиус иона F^- равным 131 пм.
- 10.6б Оцените стандартную энергию Гиббса образования иона NO_3^- (водн.) из значения для иона Cl^- (водн.), принимая радиус нитрат-иона равным 189 пм (его термодимический радиус).
- 10.7а Установите соотношение между ионной силой растворов (а) KCl , (б) FeCl_3 и (в) CuSO_4 и их моляльностями b .
- 10.7б Установите соотношение между ионной силой растворов (а) MgCl_2 , (б) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и (в) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и их моляльностями b .
- 10.8а Рассчитайте ионную силу раствора, который содержит 0.10 моль $\cdot \text{кг}^{-1}$ KCl (водн.) и 0.20 моль $\cdot \text{кг}^{-1}$ CuSO_4 (водн.).
- 10.8б Рассчитайте ионную силу раствора, который содержит 0.040 моль $\cdot \text{кг}^{-1}$ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (водн.), 0.030 моль $\cdot \text{кг}^{-1}$ KCl (водн.) и 0.050 моль $\cdot \text{кг}^{-1}$ NaBr (водн.).
- 10.9а Рассчитайте массы (а) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и отдельно (б) NaCl , которые необходимо добавить к раствору с моляльностью 0.150 моль $\cdot \text{кг}^{-1}$ KNO_3 (водн.), содержащему 500 г растворителя, чтобы увеличить его ионную силу до значения 0.250.
- 10.9б Рассчитайте массы (а) KNO_3 и отдельно (б) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, которые необходимо добавить к раствору с моляльностью 0.110 моль $\cdot \text{кг}^{-1}$ KNO_3 (водн.), содержащему 500 г растворителя, чтобы увеличить его ионную силу до значения 1.00.
- 10.10а Какой должна быть моляльность раствора CuSO_4 , чтобы он имел такую же ионную силу, как и раствор 1.00 моль $\cdot \text{кг}^{-1}$ KCl (водн.)?
- 10.10б Какой должна быть моляльность раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, чтобы он имел такую же ионную силу, как и раствор 0.500 моль $\cdot \text{кг}^{-1}$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (водн.)?
- 10.11а Выразите средний коэффициент активности ионов в растворе CaCl_2 через коэффициенты активности индивидуальных ионов.
- 10.11б Выразите средний коэффициент активности ионов в растворе $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ через коэффициенты активности индивидуальных ионов.
- 10.12а Оцените средний ионный коэффициент активности и активность CaCl_2 в растворе, содержащем 0.010 моль $\cdot \text{кг}^{-1}$ CaCl_2 (водн.) и 0.030 моль $\cdot \text{кг}^{-1}$ NaF (водн.).
- 10.12б Оцените средний ионный коэффициент активности и активность NaCl в растворе, содержащем 0.020 моль $\cdot \text{кг}^{-1}$ NaCl (водн.) и 0.035 моль $\cdot \text{кг}^{-1}$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (водн.).

- 10.13а Средний коэффициент активности в растворе $0.500 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ LaCl_3 (водн.) при 25°C равен 0.303. Какова ошибка (в процентах) значения, рассчитанного в соответствии с предельным законом Дебая—Хюккеля?
- 10.13б Средний коэффициент активности в растворе $0.100 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ CaCl_2 (водн.) при 25°C равен 0.524. Какова ошибка (в процентах) значения, рассчитанного в соответствии с предельным законом Дебая—Хюккеля?
- 10.14а Средние коэффициенты активности НВг в трех разбавленных водных растворах при 25°C равны 0.930 (при моляльности $5.0 \text{ ммоль} \cdot \text{кг}^{-1}$), 0.907 (при моляльности $10.0 \text{ ммоль} \cdot \text{кг}^{-1}$) и 0.879 (при моляльности $20.0 \text{ ммоль} \cdot \text{кг}^{-1}$). Оцените значение коэффициента B в расширенном законе Дебая—Хюккеля.
- 10.14б Средние коэффициенты активности KCl в трех разбавленных водных растворах при 25°C равны 0.927 (при моляльности $5.0 \text{ ммоль} \cdot \text{кг}^{-1}$), 0.902 (при моляльности $10.0 \text{ ммоль} \cdot \text{кг}^{-1}$) и 0.816 (при моляльности $50.0 \text{ ммоль} \cdot \text{кг}^{-1}$). Оцените коэффициент B в расширенном законе Дебая—Хюккеля.
- 10.15а Для CaF_2 при 25°C $K_s = 3.9 \times 10^{-11}$, а стандартная энергия Гиббса образования $\text{CaF}_2(\text{тв.})$ равна $-1167 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитайте стандартную энергию Гиббса образования $\text{CaF}_2(\text{водн.})$.
- 10.15б Для PbI_2 при 25°C $K_s = 1.4 \times 10^{-8}$, а стандартная энергия Гиббса образования $\text{PbI}_2(\text{тв.})$ равна $-173.64 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитайте стандартную энергию Гиббса образования $\text{PbI}_2(\text{водн.})$.
- 10.16а Рассмотрите работу водородного электрода в водном растворе НВг при температуре 25°C и давлении 1.15 атм. Рассчитайте изменение электродного потенциала при изменении моляльности кислоты от $5.0 \text{ ммоль} \cdot \text{кг}^{-1}$ до $20.0 \text{ ммоль} \cdot \text{кг}^{-1}$. Коэффициенты активности приведены в задаче 10.14а.
- 10.16б Рассмотрите работу водородного электрода в водном растворе HCl при температуре 25°C и давлении 105 кПа. Рассчитайте изменение электродного потенциала при изменении моляльности кислоты от $5.0 \text{ ммоль} \cdot \text{кг}^{-1}$ до $50 \text{ ммоль} \cdot \text{кг}^{-1}$. Коэффициенты активности приведены в табл. 10.5 приложения 3 (ч. 3).
- 10.17а Придумайте элемент, в котором протекает реакция



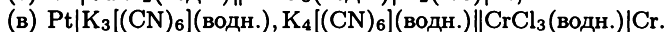
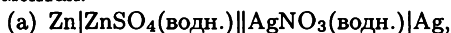
Запишите полуреакции для электродов и, используя значение стандартного потенциала элемента, равное 2.54 В, найдите стандартный потенциал пары Mn^{2+}/Mn .

- 10.17б Придумайте элемент, в котором протекает реакция

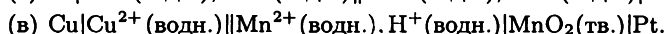
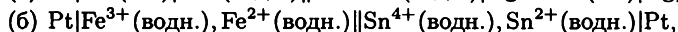
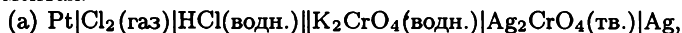


Запишите полуреакции для электродов.

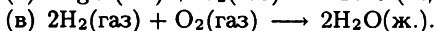
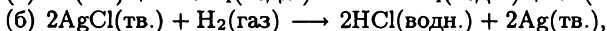
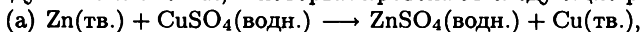
- 10.18а Запишите суммарные реакции и полуреакции для электродов в следующих элементах:



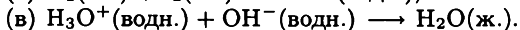
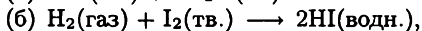
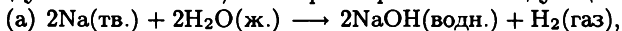
- 10.18б Запишите суммарные реакции и полуреакции для электродов в следующих элементах:



10.19а Придумайте элементы, в которых протекают следующие реакции:



10.19б Придумайте элементы, в которых протекают следующие реакции:



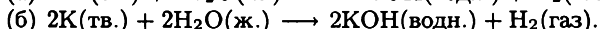
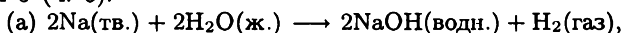
10.20а Используя табличные стандартные потенциалы, рассчитайте стандартные потенциалы элементов в упражнении 10.18а.

10.20б Используя табличные стандартные потенциалы, рассчитайте стандартные потенциалы элементов в упражнении 10.18б.

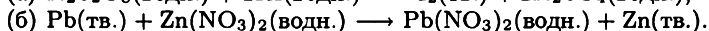
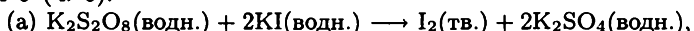
10.21а Используя табличные стандартные потенциалы, рассчитайте стандартные потенциалы элементов в упражнении 10.19а.

10.21б Используя табличные стандартные потенциалы, рассчитайте стандартные потенциалы элементов в упражнении 10.19б.

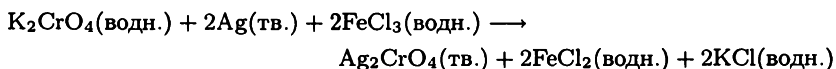
10.22а Для приведенных ниже реакций рассчитайте стандартные энергии Гиббса при 25 °С, используя данные по стандартным потенциалам из табл. 10.7 приложения 3 (ч. 3):



10.22б Для приведенных ниже реакций рассчитайте стандартные энергии Гиббса при 25 °С, используя данные по стандартным потенциалам из табл. 10.7 приложения 3 (ч. 3):

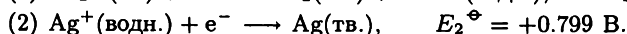
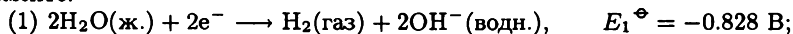


10.23а Стандартная энергия Гиббса реакции

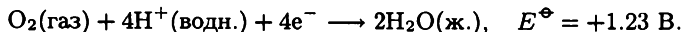
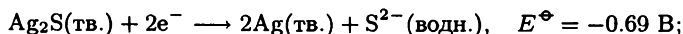


при 298 К равна $-62.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитайте (а) стандартный потенциал соответствующего гальванического элемента и (б) стандартный потенциал электродной пары $\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{Ag}, \text{CrO}_4^{2-}$.

10.23б Две полуреакции можно объединить таким образом, чтобы образовать (а) другую полуреакцию или (б) полную реакцию в элементе. Проиллюстрируйте оба варианта (а) и (б), используя приведенные ниже полуреакции, и рассчитайте значения E^\ominus для полученных полуреакций и полной реакции в элементе.



10.24а Рассчитайте стандартный потенциал пары $\text{Ag}_2\text{S}, \text{H}_2\text{O}/\text{Ag}, \text{S}^{2-}, \text{O}_2, \text{H}^+$, используя следующие данные:



10.24б Рассмотрите элемент $\text{Pt}|\text{H}_2(\text{газ}, p^\ominus)|\text{HCl(водн.)}|\text{AgCl(тв.)}|\text{Ag}$, в котором протекает реакция $2\text{AgCl(тв.)} + \text{H}_2(\text{газ}) \longrightarrow 2\text{Ag(тв.)} + 2\text{HCl(водн.)}$. При 25 °С и моляльности HCl , равной $0.010 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$, $E = +0.4658 \text{ В}$. (а) Запишите

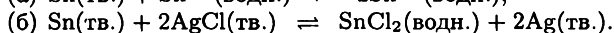
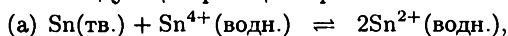
уравнение Нернста для реакции в элементе. (б) Рассчитайте значение $\Delta_r G$ для реакции в элементе. (в) Предполагая, что при этой концентрации выполняется предельный закон Дебая—Хюккеля, рассчитайте значение $E^\ominus(\text{AgCl}, \text{Ag})$.

10.25а Используя предельный закон Дебая—Хюккеля и уравнение Нернста, оцените потенциал элемента

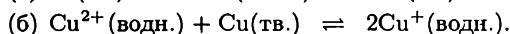
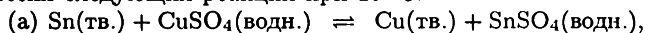
$\text{Ag}|\text{AgBr}(\text{тв.})|\text{KBr}(\text{водн.}, 0.050 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1})||\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{водн.}, 0.010 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1})|\text{Cd}$
при 25 °С.

10.25б Используя информацию из табл. 10.7 в приложении 3 (ч. 3), рассчитайте стандартный потенциал элемента $\text{Ag}|\text{AgNO}_3(\text{водн.})||\text{Fe}(\text{NO}_3)_2(\text{водн.})|\text{Fe}$, а также стандартные энергии Гиббса и энтальпию соответствующей реакции при 25 °С. Оцените значение $\Delta_r G^\ominus$ при 35 °С.

10.26а Используя значения стандартных потенциалов, рассчитайте константы равновесия следующих реакций при 25 °С:



10.26б Используя значения стандартных потенциалов, рассчитайте константы равновесия следующих реакций при 25 °С:



10.27а Используя стандартные потенциалы пар Au^+/Au (+1.69 В), Au^{3+}/Au (+1.40 В) и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (+0.77 В), рассчитайте значения E^\ominus и константы равновесия реакции $2\text{Fe}^{2+}(\text{водн.}) + \text{Au}^{3+}(\text{водн.}) \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+}(\text{водн.}) + \text{Au}^+(\text{водн.})$.

10.27б Определите стандартный потенциал элемента, в котором протекает реакция $\text{Co}^{3+}(\text{водн.}) + 3\text{Cl}^-(\text{водн.}) + 3\text{Ag}(\text{тв.}) \rightarrow 3\text{AgCl}(\text{тв.}) + \text{Co}(\text{тв.})$, используя стандартные потенциалы пар $\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{Cl}^-$ (+0.22 В), $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ (+1.81 В) и Co^{2+}/Co (−0.28 В).

10.28а Растворимости AgCl и BaSO_4 в воде при 25 °С равны соответственно 1.34×10^{-5} и 9.51×10^{-4} моль \cdot кг $^{-1}$. Рассчитайте их константы растворимости. Будет ли заметное различие, если пренебречь коэффициентами активности?

10.28б Растворимости AgI и Bi_2S_3 в воде при 25 °С равны соответственно 1.2×10^{-8} и 1.6×10^{-20} моль \cdot кг $^{-1}$. Рассчитайте их константы растворимости. Будет ли заметное различие, если пренебречь коэффициентами активности?

10.29а Выведите выражение для потенциала электрода, для которого полуреакцией является восстановление ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ до ионов Cr^{3+} в кислом растворе.

10.29б Выведите выражение для потенциала электрода, для которого полуреакцией является восстановление ионов MnO_4^- до ионов Mn^{2+} в кислом растворе.

10.30а При 25 °С эдс элемента $\text{Pt}|\text{H}_2(\text{газ})|\text{HCl}(\text{водн.})|\text{AgCl}(\text{тв.})|\text{Ag}$ равна +0.322 В. Каково значение pH раствора электролита?

10.30б При 25 °С эдс элемента $\text{Pt}|\text{H}_2(\text{газ})|\text{HI}(\text{водн.})|\text{AgI}(\text{тв.})|\text{Ag}$ равна 1.00 В. Каково значение pH раствора электролита?

10.31а Растворимость AgBr при 25 °С равна 2.6 мкмоль \cdot кг $^{-1}$. Какова величина эдс элемента $\text{Ag}|\text{AgBr}(\text{водн.})|\text{AgBr}(\text{тв.})|\text{Ag}$ при этой температуре?

10.31б Растворимость AgI при 25 °С равна 12 нмоль \cdot кг $^{-1}$. Какова величина эдс элемента $\text{Ag}|\text{AgI}(\text{водн.})|\text{AgI}(\text{тв.})|\text{Ag}$ при этой температуре?

- 10.32а При 25 °С эдс элемента $\text{Ag}|\text{AgI}(\text{тв.})|\text{AgI}(\text{водн.})|\text{Ag}$ равна +0.9509 В. Рассчитайте (а) растворимость AgI и (б) константу растворимости этого соединения.
- 10.32б При 25 °С эдс элемента $\text{Bi}|\text{Bi}_2\text{S}_3(\text{тв.})|\text{Bi}_2\text{S}_3(\text{водн.})|\text{Bi}$ равна +0.96 В. Рассчитайте (а) растворимость Bi_2S_3 и (б) константу растворимости этого соединения.

Задания¹⁾

Расчетные задачи

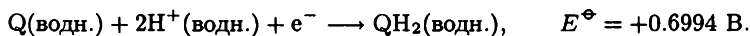
- 10.1 Придумайте элемент, в котором протекает суммарная реакция



Какова величина его потенциала, если электролит насыщен обеими солями при 25 °С? Константы растворимости Hg_2SO_4 и PbSO_4 равны соответственно 6.6×10^{-7} и 1.6×10^{-8} .

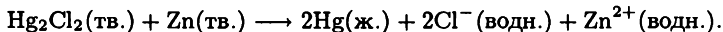
- 10.2 Дано, что для реакции в элементе Даниэля при 25 °С $\Delta_r G^\ominus = -212.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а также $b(\text{CuSO}_4) = 1.0 \times 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ и $b(\text{ZnSO}_4) = 3.0 \times 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$. Рассчитайте (а) ионные силы растворов, (б) средние ионные коэффициенты активности в электродных отделениях, (в) отношение концентраций исходных реагентов, (г) стандартный потенциал элемента и (д) потенциал элемента. (Примите, что в соответствующих отделениях $\gamma_+ = \gamma_- = \gamma_{\pm}$.)

- 10.3 Хотя водородный электрод принципиально является, возможно, самым простым электродом и используется в качестве отсчетного состояния электрического потенциала в электрохимической системе, он слишком сложен для практического использования. Поэтому было предложено несколько других заменяющих его электродов. Одним из них является хингидронный электрод (хингидрон $\text{Q} \cdot \text{QH}_2$ — это комплекс хинона $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 = \text{Q}$ и гидрохинона $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{H}_2 = \text{QH}_2$). Электродной полуреакцией является



Если собран элемент $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{тв.})|\text{HCl}(\text{водн.})|\text{Q} \cdot \text{QH}_2|\text{Au}$ и измеренная величина потенциала элемента составила +0.190 В, то какова величина рН раствора HCl ? Предположите, что применим предельный закон Дебая—Хюккеля.

- 10.4 Рассмотрите элемент $\text{Zn}(\text{тв.})|\text{ZnCl}_2(0.0050 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1})|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{тв.})|\text{Hg}(\text{ж.})$, в котором протекает реакция



Дано, что $E^\ominus(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}) = -0.7628 \text{ В}$, $E^\ominus(\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}) = +0.2676 \text{ В}$ и измеренное значение эдс элемента равно +1.2272 В. (а) Напишите уравнение Нернста для элемента. Определите (б) стандартную эдс элемента, (в) величины $\Delta_r G$, $\Delta_r G^\ominus$ и K для протекающей в элементе реакции, (г) средний ионный коэффициент активности и коэффициент активности ZnCl_2 , используя значение измеренного потенциала элемента, и (д) средний ионный коэффициент активности ZnCl_2 из предельного закона Дебая—Хюккеля. (е) Дано, что $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -4.52 \times 10^{-4} \text{ В} \cdot \text{К}^{-1}$; рассчитайте ΔS и ΔH .

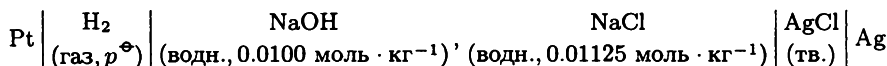
¹⁾ Задания, отмеченные символом †, представлены Ч. Трэппом, К. Гюнта и М. Кейди.

10.5 При 25 °С эдс элемента $\text{Pt}|\text{H}_2(\text{газ}, p^\ominus)|\text{HCl}(\text{водн.}, b)|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{тв.})|\text{Hg}(\text{ж.})$ была измерена с высокой точностью (G. J. Hills and D. J. G. Ives, *J. Chem. Soc.*, 311 (1951)), в результате чего были получены следующие данные:

$b/(\text{ммоль} \cdot \text{кг}^{-1})$	1.6077	3.0769	5.0403	7.6938	10.9474
E/V	0.60080	0.56825	0.54366	0.52267	0.50532

Определите стандартную эдс элемента и средний коэффициент активности HCl для данных значений моляльностей. (Примените к этим данным метод наименьших квадратов для нахождения прямолинейной зависимости.)

10.6 Были опубликованы результаты точных измерений потенциала элемента



(C. P. Bezboruah, M. F. G. F. C. Camoes, A. K. Covington, and J. V. Dobson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 69, 949 (1973)). Получены следующие значения:

$\theta/^\circ\text{C}$	20.0	25.0	30.0
E/V	1.04774	1.04864	1.04942

Рассчитайте pK_w при этих температурах, а также стандартные энтальпию и энтропию автопротолиза воды при 25.0 °С.

10.7 Результаты измерения эдс элементов типа



где M_xHg обозначает амальгаму, а электролитом является раствор галогенида щелочного металла в этиленгликоле, были представлены в работе (U. Sen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 69, 2006 (1973)), и некоторые из значений для LiCl приводятся ниже. Оцените коэффициент активности для концентрации, отмеченной значком *, затем используйте это значение для определения коэффициентов активности при других концентрациях из измеренных значений потенциала элемента. Используйте следующий вариант расширенного закона Дебая—Хюккеля:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{AI^{1/2}}{1 - BI^{1/2}} + kI,$$

где $A = 1.461$, $B = 1.70$, $k = 0.20$ и $I = b/b^\ominus$. При $b_2 = 0.09141$ моль \cdot кг $^{-1}$:

$b_1/(\text{моль} \cdot \text{кг}^{-1})$	0.0555	0.09141*	0.1652	0.2171	1.040	1.350
E/V	-0.0220	0.0000	0.0263	0.0379	0.1156	0.1336

10.8 Предположим, что расширенный закон Дебая—Хюккеля для 1,1-электролита записан в упрощенной форме $\lg \gamma_{\pm} = -0.509I^{1/2} + kI$, где k — константа и $I = b/b^\ominus$. Покажите, что зависимость y от I , где

$$y = E + 0.1183 \lg I - 0.0602I^{1/2},$$

изображается прямой линией, которая отсекает на оси ординат отрезок, равный E^\ominus , и имеет наклон $-0.1183k$. Примените эту зависимость к следующим данным (при 25 °С) для элемента $\text{Pt}|\text{H}_2(\text{газ}, p^\ominus)|\text{HCl}(\text{водн.}, b)|\text{AgCl}(\text{тв.})|\text{Ag}$:

$b/(\text{ммоль} \cdot \text{кг}^{-1})$	123.8	25.63	9.138	5.619	3.215
E/mV	341.99	418.24	468.60	492.57	520.53

(а) Найдите стандартную эдс элемента и стандартный потенциал пары $\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-$. (б) Измеренное значение эдс элемента оказалось равным 352.4 мВ при $b = 100.0$ моль \cdot кг $^{-1}$. Каковы значения рН и среднего ионного коэффициента активности?

10.9 Ниже приведены значения средних коэффициентов активности в водном растворе NaCl при 25 °С. Покажите, что они подтверждают предельный закон Дебая—Хюккля и более точное приближение получается для расширенного закона.

$b/(\text{ммоль} \cdot \text{кг}^{-1})$	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0
γ_{\pm}	0.9649	0.9519	0.9275	0.9024	0.8712

10.10 Стандартный потенциал пары $\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-$ был тщательно измерен в некотором интервале температур (R. G. Bates and V. E. Bowers, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **53**, 283 (1954)), и было показано, что результаты хорошо описываются выражением

$$E^{\ominus}/\text{В} = 0.23659 - 4.8564 \times 10^{-4}(\theta/^{\circ}\text{C}) - 3.4205 \times 10^{-6}(\theta/^{\circ}\text{C})^2 + 5.869 \times 10^{-9}(\theta/^{\circ}\text{C})^3.$$

Рассчитайте стандартную энергию Гиббса и энтальпию образования Cl^- (водн.), а также его энтропию при 298 К.

10.11‡ Таблица стандартных потенциалов, составленная Братшем, показывает, что среди всех лантанидов европий имеет наименьший по абсолютной величине восстановительный потенциал для пары (M^{3+}/M) в сильной кислоте (рН=0) $E^{\ominus}(\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}) = -1.991$ В (S. F. Bratsch, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **18**, 1 (1989)), в то время как следующим наиболее легко восстанавливаемым элементом является иттербий, для которого $E^{\ominus}(\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}) = -2.19$ В. (а) Изложите требования к восстанавливающему агенту, который осаждал бы металлический Eu из кислого раствора ионов лантанидов M^{3+} , оставляя остальные лантаниды в растворе при стандартных условиях (активности и летучести равны единице, рН = 0.000). Имеется ли такой реагент среди приведенных в табл. 10.7 в приложении 3 (ч. 3)? (б) Рассмотрите случай, когда условия не являются стандартными. Каково максимальное значение отношения $a_{\text{Yb}^{3+}}/a_{\text{Eu}^{3+}}$, при котором Eu все еще самопроизвольно осаждается (только едва заметно), а Yb не осаждается?.

10.12‡ (а) Выведите общее выражение для $\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_{T,n}$ электрохимического элемента при любых агрегатных состояниях реагентов. (б) Коуэн и Пайпенброк (E. Cohen and K. Piepenbroek. *Z. Physik. Chem.* **167A**, 365 (1933)) рассчитали изменение объема в реакции $\text{TlCl}(\text{тв.}) + \text{CNS}^-(\text{водн.}) \rightarrow \text{TlCNS}(\text{тв.}) + \text{Cl}^-(\text{водн.})$ при 30°С из данных по плотностям и получили $\Delta_r V = 2.666 \pm 0.080$ см $^3 \cdot$ моль $^{-1}$. Они также измерили потенциал элемента



при давлениях вплоть до 1500 атм. Эти результаты представлены в следующей таблице:

$p/\text{атм}$	1.00	250	500	750	1000	1250	1500
$E/\text{мВ}$	8.56	9.27	9.98	10.69	11.39	12.11	12.82

Из этих данных найдите значение $\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_{T,n}$ при 30°С и сравните его с величиной, найденной из $\Delta_r V$. (в) Подберите полином, описывающий зависимость E

от p . Оцените, насколько постоянна производная $\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_{T,n}$. (г) Используя полином, оцените эффективную изотермическую сжимаемость элемента в целом.

- 10.13‡ Так как водородный электрод является основным электродом сравнения, важно изучить влияние давления на элемент, включающий водородный электрод. Хейнсворт и соавт. (W. R. Hainsworth, H. J. Rowley and D. A. MacInnes, *J. Am. Chem. Soc.* 46, 1437 (1924)) исследовали влияние давления на водородно-каломельный элемент



вплоть до давления 1000 атм при 25 °С и получили результаты, представленные в следующей таблице, где $\Delta E = E(p) - E(1 \text{ атм})$:

$p/\text{атм}$	1.00	10	38	51	108	210
$\Delta E/\text{мВ}$	0	29.5	47	51	61	69
$p/\text{атм}$	380	430	560	720	900	1020
$\Delta E/\text{мВ}$	79	82	86	91	95	98

(а) Выведите выражение для ΔE , используя уравнение состояния идеального газа. Сравните полученное выражение с экспериментальными результатами.

(б) Подберите полиномы, описывающие зависимости ΔE и $\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T$ от p . (в) Получите теоретическое уравнение для этих величин с помощью вириальной формы уравнения Ван-дер-Ваальса и эмпирического вириального уравнения

$$Z = 1 + 0.000537(p/\text{атм}) + 3.5 \times 10^{-8}(p/\text{атм})^2,$$

которое использовали Хейнсворт и др. Нанесите экспериментальные данные и теоретическую зависимость на один график. Насколько хорошо они согласуются? (г) Рассчитайте летучесть H_2 из данных по потенциалу элемента.

- 10.14 Используя приведенные ниже данные, докажите, что предельный закон Дебая—Хюккеля дает правильные предельные значения среднего коэффициента активности уксусной кислоты. Для этого покажите, что зависимость $\rho K'_a$ от $(\alpha b)^{1/2}$, где $K_a = K'_a K_\gamma$, b — моляльность кислоты и α — степень ее ионизации, должна быть прямой линией.

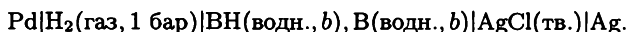
$b/(\text{ммоль} \cdot \text{кг}^{-1})$	0.0280	0.1114	0.2184	1.0283	2.414	5.9115
α	0.5393	0.3277	0.2477	0.1238	0.0829	0.0540

- 10.15‡ Ларсон изучил термехимию ионов ванадия(V) в водном растворе (J. W. Larson, *J. Chem. Eng. Data* 40, 1276 (1995)). При нейтральном значении pH в растворе преобладают ионы H_2VO_4^- и $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$. Было установлено, что константа равновесия реакции $4\text{H}_2\text{VO}_4^-(\text{водн.}) \rightarrow \text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}(\text{водн.}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$ при 50 °С равна 106.4. Как ванадий распределен между этими двумя видами ионов при 50 °С и единичной ионной силе, если суммарная концентрация ионов ванадия равна 1.0×10^{-4} моль \cdot кг $^{-1}$? Примите, что ионная сила равна 1.000 и используйте следующее уравнение расширенного закона Дебая—Хюккеля для оценки коэффициентов активности:

$$\lg \gamma = -\frac{Az^2 I^{1/2}}{1 + I^{1/2}}.$$

Здесь $A = 0.5373$ при 50 °С.

- 10.16‡ В представленной ниже таблице суммированы значения эдс элемента



Каждое измерение проведено при эквимольных концентрациях хлорида 2-аминопиридиния (ВН) и 2-аминопиридина (В). Эти данные получены при температуре 25 °С, и было найдено, что $E^\ominus = 0.22251$ В. Используя эти данные, определите pK_a кислоты при 25 °С и зависимость среднего коэффициента активности γ_{\pm} вещества ВН от моляльности b и ионной силы I . Считайте, что средний коэффициент активности описывается расширенным уравнением Дебая—Хюккеля в форме

$$-\lg \gamma_{\pm} = \frac{AI^{1/2}}{1 + BI^{1/2}} - kb,$$

где $A = 0.5091$ и параметры B и k зависят от вида ионов. Постройте график зависимости среднего коэффициента активности при $b = 0.04$ моль \cdot кг $^{-1}$ и $0 \leq I \leq 0.1$.

$b/(\text{моль} \cdot \text{кг}^{-1})$	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
$E^\ominus(25^\circ\text{C})/В$	0.74452	0.72853	0.71928	0.71314	0.70809
$b/(\text{моль} \cdot \text{кг}^{-1})$	0.06	0.07	0.08	0.09	0.10
$E^\ominus(25^\circ\text{C})/В$	0.70380	0.70059	0.69790	0.69571	0.69338

Подсказка. Используйте программы математического обеспечения и электронные таблицы.

- 10.17‡ Приведенная ниже таблица содержит значения $pK_a(T)$ для ВН; найденное вами значение $pK_a(25^\circ\text{C})$ (в задаче 10.16) добавьте в таблицу. Определите коэффициенты a_0 , a_1 и a_2 , при которых регрессионное уравнение $pK_a(T) = a_0 + a_1/(T/K) + a_2 \ln(T/K)$ наилучшим образом описывает данные по методу наименьших квадратов. Постройте графики зависимостей $\Delta_r G^\ominus(T)$, $\Delta_r H^\ominus(T)$ и $\Delta_r S^\ominus(T)$ для реакции переноса протона.

$\theta/^\circ\text{C}$	5	10	15	20	25	30	35	40
pK_a	7.177	7.060	6.949	6.841	?	6.640	6.543	6.449

- 10.18 Электрод $\text{Sb}|\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{тв.})|\text{OH}^-(\text{водн.})$ является обратимым по отношению к иону OH^- . Выведите соотношение для зависимости его потенциала от значений (а) $p\text{OH}$ и (б) $p\text{H}$ раствора. (в) Как сильно изменяется потенциал, когда моляльность $\text{NaOH}(\text{водн.})$ в электродном отделении увеличивается от 0.010 до 0.050 моль \cdot кг $^{-1}$ при 25 °С? Для оценки необходимых коэффициентов активности используйте предельный закон Дебая—Хюккеля.
- 10.19 В настоящее время сверхтяжелые элементы представляют значительный интерес для исследователей, в частности потому, что есть указания на стабильность элементов, начиная с атомного номера 114. Еще до сообщения об обнаружении (как впоследствии оказалось, ошибочного) сверхтяжелого элемента 115 Uup была сделана попытка предсказать его химические свойства (O. L. Keller, C. W. Nestor, and B. Fricke, *J. Phys. Chem.* **78**, 1945 (1974)). Авторы оценили стандартную энтальпию и энтропию реакции $\text{Uup}^+(\text{водн.}) + \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{газ}) \rightarrow \text{Uup}(\text{тв.}) + \text{H}^+(\text{водн.})$ на основании следующих данных: $\Delta_{\text{суб}}H^\ominus(\text{Uup}) = +1.5$ эВ, $I(\text{Uup}) = 5.52$ эВ, $\Delta_{\text{гид}}H^\ominus(\text{Uup}^+, \text{водн.}) = -3.22$ эВ, $S^\ominus(\text{Uup}^+, \text{водн.}) = +1.34$ мэВ \cdot К $^{-1}$, $S^\ominus(\text{Uup}, \text{тв.}) = 0.69$ мэВ \cdot К $^{-1}$. Оцените ожидаемый стандартный потенциал пары Uup^+/Uup .

Теоретические задачи

10.20 Покажите, что растворимость S труднорастворимой (1:1)-соли связана с ее константой растворимости соотношением $S = K_s^{1/2} e^{1.172S^{1/2}}$.

10.21 Предположим, что труднорастворимая соль MX имеет константу растворимости K_s и растворимость S . Покажите, что в идеальном растворе с концентрацией C легкорастворимой соли NX растворимость MX описывается соотношением

$$S' = \frac{1}{2}(C^2 + 4K_s^2)^{1/2} - \frac{1}{2}C$$

и что $S' \approx K_s/C$, когда K_s — малая величина (в смысле, который должен быть определен).

10.22 Покажите, что если ионная сила раствора, содержащего труднорастворимую соль MX и легкорастворимую соль NX , определяется концентрацией последней и если допустимо использовать предельный закон Дебая—Хюккеля, то растворимость S' в смешанном растворе определяется выражением

$$S' = \frac{K_s e^{4.606AC^{1/2}}}{C},$$

где K_s — малая величина (в смысле, который должен быть определен).

10.23 Покажите, что понижение точки замерзания реального раствора, в котором растворитель с молярной массой M имеет активность a_A , определяется соотношением

$$\frac{d \ln a_A}{d(\Delta T)} = -\frac{M}{K_f}$$

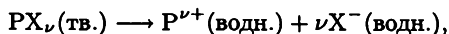
Используя уравнение Гиббса—Дюгема, покажите, что

$$\frac{d \ln a_B}{d(\Delta T)} = -\frac{1}{b_B K_f}$$

(a_B — активность растворенного вещества и b_B — его моляльность). Используя предельный закон Дебая—Хюккеля, покажите, что осмотический коэффициент (ϕ , задание 7.12) определяется выражением $\phi = 1 - \frac{1}{3}A'I$, где $A' = 2.303A$ и $I = b/b^\ominus$.

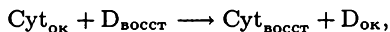
Применение в биологии и химической технологии

10.24 Добавка небольшого количества соли, например $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, в раствор, содержащий заряженный белок, повышает растворимость белка в воде. Это явление называется *всаливающим эффектом*. Однако добавление большого количества соли может снизить растворимость белка до такой степени, что белок выпадет из раствора в осадок. Это явление называется *высаливающим эффектом* и широко используется биохимиками для выделения и очистки белков. Рассмотрите равновесие



где $\text{P}^{\nu+}$ — поликатионный белок с зарядом $+\nu$, X^- — его противоион. Используя принцип Ле-Шателье и физические принципы, лежащие в основе предельного закона Дебая—Хюккеля, дайте молекулярное объяснение всаливающего и высаливающего эффектов.

10.25 Стандартные потенциалы белков обычно не определяются теми методами, которые были изложены в данной главе, так как белки часто теряют свои природные структуру и свойства, когда взаимодействуют с поверхностью электродов. В альтернативном методе окисляемому белку в растворе дают взаимодействовать с подходящим донором электронов. Далее стандартный потенциал белка определяется по уравнению Нернста, равновесным концентрациям всех компонентов в растворе и известному значению стандартного потенциала донора электронов. Поясните этот метод на примере белка цитохрома *c*. Следить за протеканием одноэлектронной реакции между цитохромом *c* (Cyt) и 2,6-дихлоринодофенолом (D) можно с помощью спектрофотометра, так как каждый из четырех участников реакции в растворе имеет различную окраску, или абсорбционный спектр. Запишем реакцию в виде

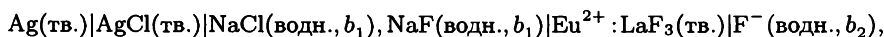


где подстрочные индексы «ок» и «восст» относятся к окисленным и восстановленным состояниям соответственно. (а) Выведите соотношения для стандартных потенциалов цитохрома *c* и вещества D, соответственно E^{\ominus}_{Cyt} и E^{\ominus}_{D} . Покажите, что при равновесии («равн») зависимость $\ln \frac{[\text{D}_{\text{ок}}]_{\text{равн}}}{[\text{D}_{\text{восст}}]_{\text{равн}}}$ от $\ln \frac{[\text{Cyt}_{\text{ок}}]_{\text{равн}}}{[\text{Cyt}_{\text{восст}}]_{\text{равн}}}$ является линейной с тангенсом угла наклона, равным еди-

нице, и пересекает ось ординат в точке $\frac{F \cdot E^{\ominus}_{\text{Cyt}} - E^{\ominus}_{\text{D}}}{RT}$ при замене равновесных значений активностей численными значениями равновесных молярных концентраций. (б) Представленные ниже данные были получены для реакции между окисленной формой цитохрома *c* и восстановленной формой D в буферном растворе с pH = 6.5 при 298 К. Отношения $\frac{[\text{D}_{\text{ок}}]_{\text{равн}}}{[\text{D}_{\text{восст}}]_{\text{равн}}}$ и $\frac{[\text{Cyt}_{\text{ок}}]_{\text{равн}}}{[\text{Cyt}_{\text{восст}}]_{\text{равн}}}$ устанавливались в процессе титрования раствора, содержащего окисленную форму цитохрома *c* и восстановленное вещество D, раствором аскорбата натрия, являющегося сильным восстановителем. Используйте приведенные данные и значение стандартного потенциала D, равное 0.237 В, определите стандартный потенциал цитохрома *c* при pH = 6.5 и 298 К.

$\frac{[\text{D}_{\text{ок}}]_{\text{равн}}}{[\text{D}_{\text{восст}}]_{\text{равн}}}$	0.00279	0.00843	0.0257	0.0497	0.0748	0.238	0.534
$\frac{[\text{Cyt}_{\text{ок}}]_{\text{равн}}}{[\text{Cyt}_{\text{восст}}]_{\text{равн}}}$	0.0106	0.0230	0.0894	0.197	0.335	0.809	1.39

10.26 Фторид натрия обычно добавляют в водопроводную воду, так как известно, что ион фтора способен предотвращать кариес. Во фторселективном электроде, применяемом для анализа образцов воды, кристалл LaF_3 с добавкой Eu^{2+} (обозначается как $\text{Eu}^{2+} : \text{LaF}_3$) служит полупроницаемым барьером между анализируемым раствором и раствором, находящимся внутри электрода (заполняющий раствор), который содержит $0.1 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1} \text{ NaF(водн.)}$ и $0.1 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1} \text{ NaCl(водн.)}$. Хлорсеребряный электрод, погруженный в заполняющий раствор, подсоединяется к потенциометру, и таким образом можно измерить эдс элемента относительно соответствующего электрода сравнения. Следовательно, полужелезистый фторселективный электрода представляется схемой



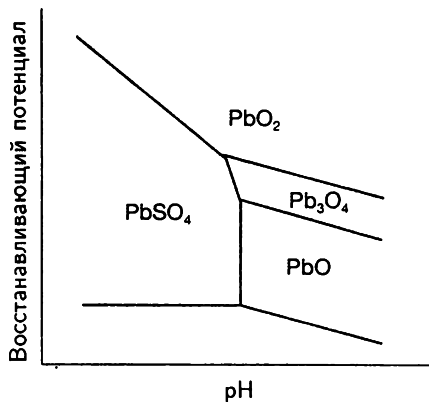
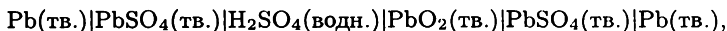


Рис. 10.17. Диаграмма Пурбе.

где b_1 и b_2 — молярности иона фтора в заполняющем и анализируемом растворах соответственно. (а) Выведите выражение для величины эдс данного полуэлемента. (б) Представленный здесь фторселективный электрод нечувствителен к HF(водн.). Единственным мешающим ионом является ион гидроксила, для которого $k_{F^-, OH^-} = 0.1$. Используя эту информацию и тот факт, что для HF $K_a = 3.5 \times 10^{-4}$ при 298 K, установите интервал величин pH, в котором отклик электрода соответствует только активности иона F^- в анализируемом растворе при 298 K.

10.27‡ Гальваническую ячейку свинцового аккумулятора можно представить в виде



где водный раствор представляет собой 35%-ную по массе серную кислоту. Молярность серной кислоты b связана с плотностью раствора d при 25 °C эмпирическим уравнением

$$b(H_2SO_4)/(моль \cdot кг^{-1}) = a(d - d_{25})/(г \cdot см^{-3}) + c(d - d_{25})^2/(г \cdot см^{-3})^2,$$

где d_{25} — плотность чистой воды при 25 °C, $a = 14.523$ и $c = 25.031$. (а) Постройте графики зависимостей молярности, массовой процентной концентрации и молярной концентрации от плотности в интервале 1.0–1.4 г·см⁻³. (б) Запишите сбалансированные уравнения полуреакций и уравнение суммарной реакции в свинцовом аккумуляторе. Определите значения E^\ominus , $\Delta_r G^\ominus$, $\Delta_r S^\ominus$ и $\Delta_r H^\ominus$ для суммарной реакции при 25 °C. Оцените значение $E^\ominus(15^\circ C)$. Рассчитайте эдс элемента при 25 °C, когда $Q = 6.0 \times 10^{-5}$. (в) На рис. 10.17 показана упрощенная диаграмма Пурбе для окислительно-восстановительных процессов в системе $PbO_2/PbSO_4/Pb$. Горизонтальная и наклонные линии на диаграмме представляют равновесные электродные потенциалы, когда активности всех химических компонентов равны единице. Вертикальные линии представляют равновесия, не относящиеся к окислительно-восстановительным. Докажите, что линии окислительно-восстановительных потенциалов при 25 °C определяются выражением $E = E^\ominus - (0.0592 \text{ В})(\nu_H/\nu)pH$, где ν_H — число ионов водорода, участвующих в полуреакции. Рассчитайте $E(PbO_2/PbSO_4)$ при pH, равных 5 и 8. Какова величина $E(PbSO_4/Pb)$ при произвольном pH?

- 10.28 Топливные элементы обеспечивают электрической энергией космические летательные аппараты (например, американские космические корабли многоразового использования) и представляются перспективными источниками энергии для автомобилей. Топливный элемент создает электрический потенциал в результате химической реакции между реагентами, поступающими из внешнего источника. Какова величина эдс элемента, в котором протекает реакция (а) между водородом и кислородом, (б) горения бутана при давлении 1.0 атм и температуре 298 К?

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редакторов перевода	5
Предисловие для студентов	7
Предисловие для преподавателей	9
Благодарности	12
Благодарности обладателям авторских прав	14
Вводные замечания	15
Часть 1. Равновесная термодинамика	
Глава 1. Свойства газов	18
Идеальный газ	18
1.1. Состояния газов	18
1.2. Газовые законы	25
Реальные газы	37
1.3. Межмолекулярные взаимодействия	38
1.4. Уравнение Ван-дер-Ваальса	43
1.5. Принцип соответственных состояний	49
Перечень основных понятий	51
Дополнительная литература	53
Упражнения	54
Задания	57
Глава 2. Первый закон термодинамики: общие представления	62
Основные понятия	62
2.1. Работа, теплота и энергия	63
2.2. Первый закон термодинамики	67
Работа и теплота	72
2.3. Работа расширения	72
2.4. Теплообмен	79
2.5. Энтальпия	83
2.6. Адиабатические процессы	93
Термохимия	97
2.7. Изменение стандартной энтальпии	98
2.8. Стандартные энтальпии образования	106
2.9. Температурная зависимость энтальпии реакции	111
Перечень основных понятий	112
Дополнительная литература	116
Упражнения	117
Задания	124

Глава 3. Первый закон термодинамики: расчеты	131
Функции состояния и полные дифференциалы	131
3.1. Функции состояния и функции пути	132
3.2. Полные и неполные дифференциалы	132
Соотношения между термодинамическими функциями	134
3.3. Изменения внутренней энергии	134
3.4. Зависимость энтальпии от температуры	140
3.5. Соотношение между C_V и C_p	148
Перечень основных понятий	149
Дополнительная литература	150
Упражнения	151
Задания	153
Глава 4. Второй закон термодинамики: общие положения	158
Направление самопроизвольных процессов	159
4.1. Рассеяние энергии	160
4.2. Энтропия	162
4.3. Изменение энтропии при некоторых процессах	174
4.4. Третий закон термодинамики	181
Описание состояния системы	185
4.5. Энергии Гельмгольца и Гиббса	185
4.6. Стандартная мольная энергия Гиббса	193
Перечень основных понятий	194
Дополнительная литература	196
Упражнения	197
Задания	201
Глава 5. Второй закон термодинамики: расчеты	207
Объединение первого и второго законов термодинамики	207
5.1. Основное уравнение	208
5.2. Свойства внутренней энергии	208
Свойства энергии Гиббса	211
5.3. Общий подход	211
5.4. Зависимость энергии Гиббса от температуры	214
5.5. Зависимость энергии Гиббса от давления	215
Перечень основных понятий	221
Дополнительная литература	221
Упражнения	222
Задания	224
Глава 6. Физические превращения в индивидуальных веществах	229
Фазовые диаграммы	229
6.1. Стабильность фаз	229
6.2. Фазовые границы	230
6.3. Три типичные фазовые диаграммы	235
Фазовая стабильность и фазовые переходы	239
6.4. Термодинамический критерий равновесия	239
6.5. Условия стабильности фаз	240
6.6. Положение фазовых границ	245
6.7. Классификация фазовых переходов по Эренфесту	250
Физические свойства поверхности жидкости	255
6.8. Поверхностное натяжение	255
6.9. Искривленные поверхности	257
6.10. Капиллярные явления	260

Перечень основных понятий	263
Дополнительная литература	266
Упражнения	267
Задания	269
Глава 7. Растворы	274
Термодинамическое описание смесей	275
7.1. Парциальные молярные величины	275
7.2. Термодинамика смешения	283
7.3. Химические потенциалы жидкостей	286
Свойства растворов	294
7.4. Жидкие растворы	294
7.5. Коллигативные свойства растворов	297
Активности	311
7.6. Активность растворителя	311
7.7. Активность растворенного вещества	312
7.8. Активности компонентов регулярных растворов	316
Перечень основных понятий	317
Дополнительная литература	320
Упражнения	321
Задания	324
Глава 8. Фазовые диаграммы	330
Фазы, компоненты и степени свободы	330
8.1. Определения	331
8.2. Правило фаз	333
Двухкомпонентные системы	337
8.3. Диаграммы давления пара	337
8.4. Диаграммы температура–состав	344
8.5. Фазовые диаграммы жидкость–жидкость	348
8.6. Фазовые диаграммы жидкость–твердое вещество	355
Перечень основных понятий	364
Дополнительная литература	366
Упражнения	367
Задания	373
Глава 9. Химическое равновесие	379
Самопроизвольные химические реакции	379
9.1. Минимум энергии Гиббса	380
9.2. Описание равновесия	386
Влияние условий протекания реакции на положение равновесия	395
9.3. Влияние давления на положение равновесия	395
9.4. Влияние температуры на положение равновесия	398
9.5. Влияние pH на положение равновесия	405
Перечень основных понятий	414
Дополнительная литература	416
Упражнения	417
Задания	421
Глава 10. Равновесная электрохимия	426
Термодинамические свойства ионов в растворе	427
10.1. Термодинамические функции образования	427
10.2. Активности ионов	432
Электрохимические ячейки	442

10.3. Полуреакции и электроды	443
10.4. Типы гальванических элементов	446
10.5. Стандартные потенциалы	454
Использование стандартных потенциалов	460
10.6. Электрохимический ряд	460
10.7. Измерение величин pH и pK_a	466
10.8. Термодинамические функции	470
Перечень основных понятий	473
Дополнительная литература	476
Упражнения	477
Задания	482

Серия: Лучший зарубежный учебник

Учебное издание

Эткинс Питер, де Паула Джулио

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В трех частях

1

РАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Зав. редакцией канд. хим. наук *Т. И. Почкаева*

Ведущие редакторы *А. Г. Шемятенков*, канд. хим. наук *Е. Э. Григорьева*

Художник *М. М. Иванов*

Технический редактор *Е. В. Денюкова*

Оригинал-макет подготовлен *А. М. Широковым* в пакете ТЭХ

Подписано к печати 28.11.06. Формат 70×100¹/₁₆. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Гарнитура Computer Modern. Объем 15,50 бум. л. Печ. л. 31,0.

Изд. № 3/9784. Тираж 1500 экз. Зак. 12241.

Издательство «МИР»

Министерства культуры и массовых коммуникаций РФ

107996, ГСП-6, Москва, 1-й Рижский пер., 2.

Диaposитивы изготовлены в издательстве «Мир»

Отпечатано с готовых диaposитивов в ФГУП ИПК «Южный Урал»

460000, г. Оренбург, пер. Свободина, 4.

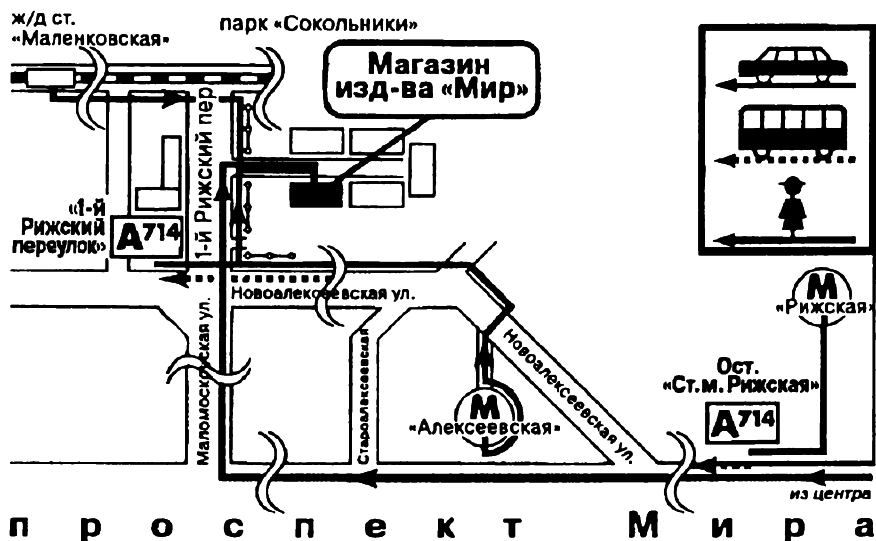
Книги издательства «Мир»

можно приобрести по издательским ценам по адресу:

Москва, 1-й Рижский пер., д. 2

Тел.: (095) 686-84-55, 686-80-11

Проезд: метро «Рижская», далее авт. 714 до остановки
«1-й Рижский переулок»



ЗАКАЗЫ НАПРАВЛЯТЬ:

обычной почтой: 107996, ГСП-6, Москва, 1-й Рижский пер., д. 2

факсом: (095) 686-84-55

по электронной почте: mir-info@mail.ru, info@mir-publishers.net,
realiz@mir-publishers.net

по сети Internet: <http://www.mir-publishers.net>

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ

Физическая постоянная	Символ	Значение	Размерность	
Скорость света в вакууме	c	$2,997\ 924\ 58 \cdot 10^8^*$	$\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$	
Элементарный заряд	e	$1,602\ 176 \cdot 10^{-19}$	Кл	
Постоянная Фарадея	$F = N_A e$	$9,648\ 53 \cdot 10^4$	$\text{Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$	
Постоянная Больцмана	k	$1,380\ 65 \cdot 10^{-23}$	$\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1}$	
Универсальная газовая постоянная	$R = N_A k$	$8,314\ 47$	$\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	
		$8,314\ 47 \cdot 10^{-2}$	$\text{л} \cdot \text{бар} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	
		$8,205\ 74 \cdot 10^{-2}$	$\text{л} \cdot \text{атм} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	
	$6,236\ 37 \cdot 10$	$\text{л} \cdot \text{Торр} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$		
Постоянная Планка	h	$6,626\ 08 \cdot 10^{-34}$	$\text{Дж} \cdot \text{с}$	
	$\hbar = h/2\pi$	$1,054\ 57 \cdot 10^{-34}$	$\text{Дж} \cdot \text{с}$	
Постоянная Авогадро	N_A	$6,022\ 14 \cdot 10^{23}$	моль^{-1}	
Атомная единица массы	а.е.м.	$1,660\ 54 \cdot 10^{-27}$	кг	
Масса	электрона	m_e	$9,109\ 38 \cdot 10^{-31}$	кг
	протона	m_p	$1,672\ 62 \cdot 10^{-27}$	кг
	нейтрона	m_n	$1,674\ 93 \cdot 10^{-27}$	кг

Диэлектрическая проницаемость вакуума (электрическая постоянная)	$\epsilon_0 = 1/c^2 \mu_0$ $4\pi\epsilon_0$	8,854 19 · 10 ⁻¹² 1,112 65 · 10 ⁻¹⁰	Дж ⁻¹ · Кл ² · м ⁻¹ Дж ⁻¹ · Кл ² · м ⁻¹
Магнитная проницаемость вакуума (магнитная постоянная)	μ_0	$4\pi \cdot 10^{-7}$ *	Дж · с ² · Кл ⁻² · м ⁻¹ (=Тл ² · Дж ⁻¹ · м ³)
Магнетон Бора ядерный	$\mu_B = e\hbar/2m_e$ $\mu_N = e\hbar/2m_p$	9,274 01 · 10 ⁻²⁴ 5,050 78 · 10 ⁻²⁷	Дж · Тл ⁻¹ Дж · Тл ⁻¹
g-фактор для свободного электрона	g_e	2,002 32	
Радиус Бора	$a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_e e^2$	5,291 77 · 10 ⁻¹¹	м
Постоянная тонкой структуры	$\alpha = \mu_0 e^2 c/2\hbar$ α^{-1}	7,297 35 · 10 ⁻³ 1,370 36 · 10 ²	
Вторая радиационная постоянная	$c_2 = hc/k$	1,438 78 · 10 ⁻²	м · К
Постоянная Стефана-Больцмана	$\sigma = 2\pi^5 k^4/15h^3 c^2$	5,670 51 · 10 ⁻⁸	Вт · м ⁻² · К ⁻⁴
Постоянная Ридберга	$R = m_e e^4/8h^3 c \epsilon_0^2$	1,097 37 · 10 ⁵	см ⁻¹
Ускорение свободного падения	g	9,806 65*	м · с ⁻²
Гравитационная постоянная	G	6,673 · 10 ⁻¹¹	Н · м ² · кг ⁻²

* Приведено точное значение.

ЛУЧШИЙ
ЗАРУБЕЖНЫЙ
УЧЕБНИК

П. ЭТКИНС, Дж. де ПАУЛА

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ 1

РАВНОВЕСНАЯ
ТЕРМОДИНАМИКА

Питер Эткинс — известный английский ученый, профессор химии Оксфордского университета, председатель комитета ИЮПАК по химическому образованию, участвует в работе Отделения физической химии ИЮПАК. Область научных интересов — теоретическая химия, квантовая химия, строение вещества. Автор нескольких фундаментальных учебников по основным областям химии (физической, неорганической, общей, квантовой химии), получивших мировое признание, а также научно-популярных книг. Многие книги проф. П. Эткинса изданы на русском языке в издательстве «Мир», среди них «Физическая химия» (в 2-х т., 1980), «Кванты: Справочник концепций» (1977), «Порядок и беспорядок в природе» (1987), «Молекулы» (1991), «Неорганическая химия» (Д. Шрайвер, П. Эткинс; в 2-х т., 2004).

Джулио де Паула — известный американский профессор химии Хартфордского университета (Пенсильвания), специалист в области физической и биофизической химии. Область научных интересов — фотохимия и фотобиология.

ISBN 5-03-003786-1



9 785030 037868



П. ЭТКМНС
ДЖ. ДЕ ПАНУЛА

Ф
М
3
Ч
Е
С
К
А
В
У
М
М
В
У

