

для
высшей
школы

Н. М. Бажин
В. А. Иванченко
В. Н. Пармон

Термодинамика ДЛЯ ХИМИКОВ



*Н.М. Бажин,
В.А. Иванченко, В.Н. Пармон*

Термодинамика для ХИМИКОВ

2-е издание,
переработанное и дополненное

Рекомендовано Министерством образования
Российской Федерации в качестве учебника для
студентов высших учебных заведений, обучаю-
щихся по специальности «Химия»

Москва
«Химия» «КолосС»
2004

УДК 541.121:536.7

ББК 24.53

Б16

Редактор *Л. И. Галицкая*

Рецензенты: *Л. Н. Сидоров*, д-р хим. наук, проф.
(химический факультет МГУ, зав. лаб.);
А. П. Пурмаль, д-р хим. наук, проф. (ИХФ РАН, зав. лаб.)

Бажин Н. М. и др.

Б16 Термодинамика для химиков / Н. М. Бажин, В. А. Иванченко, В. Н. Пармон. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Химия, КолосС, 2004. — 416 с.: ил. — (Учебники и учеб. пособия для студентов высш. учеб. заведений).

ISBN 5—9819—005—7 (Изд-во "Химия")

ISBN 5—9532—0239—3 ("КолосС")

Учебник основан на курсе лекций, читаемых на факультете естественных наук Новосибирского государственного университета на протяжении 30 лет. Освещены основные разделы химической термодинамики с анализом фундаментальных понятий и детальным выводом уравнений. Последняя часть пособия посвящена изложению основ неравновесной термодинамики применительно к химическим процессам.

Для студентов-химиков старших курсов и аспирантов. Будет также полезен научным работникам, интересующимся приложением термодинамики к химическим процессам.

УДК 541.121.536.7

ББК 24.53

Учебное издание

Бажин Николай Михайлович
Иванченко Валя Абрашитовна
Пармон Валентин Николаевич

ТЕРМОДИНАМИКА ДЛЯ ХИМИКОВ

Учебное пособие для вузов

Технический редактор *Н. Н. Зиновьева*
Корректоры *Л. И. Ключевская, В. Г. Лузгина*

Подписано в печать 09.08.04. Формат 60 × 88¹/₁₆. Бумага офсетная.

Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Усл. печ. л. 23,58. Уч.-изд. л. 24,51.

Изд. № 017. Тираж 2000 экз. Заказ № 4344.

ООО «Издательство «КолосС», 101000, Москва, ул. Мясницкая, д. 17.

Почтовый адрес: 129090, Москва, Астраханский пер., д. 8.

Тел. (095) 280-99-86, тел./факс (095) 280-14-63 e-mail: koloss@koloss.ru,

наш сайт: www.koloss.ru

Отпечатано с готовых диапозитивов на ФГУП ордена "Знак Почета"

Смоленская областная типография им. В. И. Смирнова.

214000, г. Смоленск, проспект им. Ю. Гагарина, 2.

ISBN 5—9819—005—7 (Изд-во "Химия") © Н. М. Бажин, В. А. Иванченко,
ISBN 5—9532—0239—3 ("КолосС") В. Н. Пармон, 2004

© Издательство "КолосС", 2004

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	9
Список условных обозначений.....	12

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ	13
<i>Глава 1. Основы классической термодинамики</i>	<i>13</i>
1.1. Основные понятия химической термодинамики	13
1.2. Первое начало термодинамики. Внутренняя энергия. Энтальпия	16
1.3. Энтропия. Второе и третье начала термодинамики	19
1.4. Характеристические функции. Термодинамические потенциалы	25
1.5. Термодинамические соотношения между величинами	28
1.6. Химический потенциал	31
1.7. <i>Самостоятельные упражнения</i>	34
<i>Глава 2. Термодинамическое описание химических процессов</i>	<i>35</i>
2.1. Химическая переменная	35
2.2. Стандартные состояния. Стандартные условия	37
2.3. Стандартные термодинамические величины образования веществ	38
2.4. Энергия связи	41
2.5. Закон Гесса	42
<i>Глава 3. Теория химического равновесия</i>	<i>47</i>
3.1. Полезная работа химической реакции	47
3.2. Направление самопроизвольного химического процесса в изолированной и закрытой системах. Условия равновесия	49
3.3. Условия равновесия закрытой химической системы	53
3.4. Химическое сродство реакции	54
3.5. <i>Самостоятельные упражнения</i>	54
<i>Глава 4. Равновесие в системе реагирующих идеальных газов</i>	<i>55</i>
4.1. Расчет химического потенциала вещества	55
4.2. Химический потенциал идеального газа	56
4.3. Константа равновесия химической реакции	58
4.4. Изотерма химической реакции	61
4.5. Различные выражения для константы равновесия	63
4.6. Решение задач по определению равновесного состава	67
4.7. Единственность равновесного состояния в идеальной смеси	70
4.8. Зависимости констант равновесия от давления и температуры	72

4.9. Расчет полезной работы химической реакции	74
4.10. <i>Самостоятельные упражнения</i>	77
Глава 5. Равновесие в многокомпонентных системах со многими реакциями	78
5.1. Линейно независимые реакции	78
5.2. Химическое равновесие в системе со многими реакциями	81
5.3. Равновесие в системе с несколькими линейно независимыми реакциями	83
5.4. Единственность равновесного состояния в идеальной газофазной системе со многими реакциями	84
5.5. <i>Самостоятельные упражнения</i>	85
Глава 6. Химическое равновесие в системах с неидеальными газами	86
6.1. Уравнения состояния реальных газов	86
6.2. Летучесть	90
6.3. Химический потенциал реального газа	85
6.4. Химические равновесия в реальных газах	98
6.5. Активность	100
6.6. <i>Самостоятельные упражнения</i>	100
Глава 7. Статистические методы при изучении химического равновесия в идеальных системах	101
7.1. Статсуммы	101
7.1.1. Основные определения	101
7.1.2. Поступательная статсумма	103
7.1.3. Вращательная статсумма	103
7.1.4. Статсуммы внутреннего вращения	106
7.1.5. Колебательная статсумма	108
7.1.6. Электронная статсумма	109
7.1.7. Ядерная спиновая статсумма	110
7.2. Энергия Гельмгольца	111
7.3. Энтропия	113
7.4. Внутренняя энергия, энтальпия, энергия Гиббса	115
7.5. Теплоемкость	116
7.6. Химический потенциал. Константа равновесия	119
7.7. Выражение для константы равновесия K_p	120
7.8. Примеры статистического расчета константы равновесия	121
7.9. Статистический расчет констант равновесия в реакциях изотопного обмена или изомеризации	121
7.10. Статистическое описание твердого тела	124
7.11. <i>Самостоятельные упражнения</i>	124

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ И ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ	126
Глава 8. Теория равновесия гетерогенных систем	126
8.1. Условия равновесия в гетерогенной системе	126
8.2. Правило фаз Гиббса	128
8.3. Летучесть и активность конденсированного вещества	131
8.4. Химическое равновесие с участием конденсированных веществ	134
8.5. <i>Самостоятельные упражнения</i>	138

Глава 9. Термодинамика смесей	139
9.1. Однородные функции	139
9.2. Парциальные молярные величины	141
9.3. Уравнения Гиббса—Дюгема	148
9.4. Идеальная и неидеальная смеси	151
9.5. Функции смешения	152
9.5.1. Функция смешения для энергии Гиббса	152
9.5.2. Энтальпия смешения	153
9.5.3. Объем смешения	154
9.5.4. Энтропия смешения	154
9.6. Избыточные функции	156
9.7. Самостоятельные упражнения	158
Глава 10. Фазовые равновесия	158
10.1. Типы фазовых переходов	158
10.2. Устойчивость фаз	160
10.3. Фазовые диаграммы	163
10.4. Равновесия в однокомпонентной системе. Уравнение Клаузиуса— Клапейрона	163
10.5. Равновесия твердое тело—газ и жидкость—газ в однокомпонентной системе	165
10.6. Фазовый переход конденсированное вещество—конденсированное вещество без участия газовой фазы.	167
10.7. Примеры фазовых равновесий (диаграмм) однокомпонентных систем	168
10.8. Критическое состояние вещества	169
10.9. Общая теория двухкомпонентных двухфазных систем.	171
10.10. Уравнения фазового равновесия двухфазных двухкомпонентных систем	175
Глава 11. Термодинамика растворов	178
11.1. Классификация растворов	178
11.2. Давление пара над растворами. Закон Рауля	179
11.3. Растворимость газа в жидкости. Закон Генри	181
11.4. Предельно разбавленные растворы	182
11.5. Фазовые диаграммы двухкомпонентных жидких растворов	183
11.6. Эбулиоскопия	192
11.7. Правила Вревского	194
11.8. Равновесие жидкая смесь—кристалл. Уравнение Шредера	197
11.9. Криоскопия	202
11.10. Твердые растворы. Правила Гиббса—Розебума	203
11.11. Примеры фазовых диаграмм	205
11.12. Регулярные растворы	207
11.13. Атермальные растворы	210
11.14. Химические превращения в растворах.	213
11.15. Методы измерения активности и коэффициентов активности	218
11.15.1. Общая характеристика методов измерения коэффициентов активности	218
11.15.2. Определение коэффициентов активности по парциальному давлению пара	218
11.15.3. Коэффициент распределения вещества между несмешиваю- щимися фазами	220
11.15.4. Косвенные методы определения коэффициентов активности	220
11.15.5. Изопиестический метод измерения коэффициентов активности	221

11.15.6. Осмотические давление и коэффициент	222
11.15.7. Критерий Редлиха—Кистера (критерий термодинамического соответствия)	224
11.16. Самостоятельные упражнения	225
Глава 12. Растворы электролитов	226
12.1. Формула Борна для энергии сольватации	227
12.2. Уравнение Пуассона	230
12.3. Решение уравнения Дебая—Хюккеля	233
12.4. Коэффициент активности ионов	234
12.5. Теория Дебая—Хюккеля во втором приближении	237
12.6. Среднеионный коэффициент активности	238
12.7. Влияние ионной силы на степень электролитической диссоциации	241
12.8. Стандартное состояние ионов в растворах	241
12.9. Кислотно-основные равновесия	242
12.9.1. Диссоциация воды	243
12.9.2. Диссоциация кислот и оснований	244
12.9.3. Диссоциация сильной кислоты	245
12.9.4. Диссоциация слабой кислоты	245
12.9.5. Смесь двух сильных кислот	250
12.9.6. Смесь сильной и слабой кислот	250
12.9.7. Диссоциация двухосновной кислоты, сильной по первой ступени и слабой по второй	250
12.9.8. Смесь сильной кислоты и сильного основания	250
12.9.9. Буферные растворы	250
Глава 13. Электрохимические элементы	251
13.1. Классификация электродов	251
13.2. Механизм образования электродных потенциалов	254
13.3. Напряжение гальванического элемента	257
13.4. Типы электрических цепей в гальванических элементах	258
13.5. Использование электродных потенциалов для определения термодинамических величин	259
13.5.1. Определение стандартного электродного потенциала E^0	260
13.5.2. Определение $\Delta_r G^\circ$, K , $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$, $\Delta_r C_p^\circ$, Q , W' и γ_{\pm}	260
13.5.3. Определение ионного произведения воды	262
Глава 14. Дисперсные системы	263
14.1. Типы дисперсных систем. Поверхностное натяжение	263
14.2. Равновесие поверхностных фаз	268
14.3. Давление насыщенного пара над диспергированным веществом	272
14.4. Образование мелкодисперсной фазы при гомогенном зародышеобразовании	276
14.5. Термодинамическая устойчивость дисперсных систем	279
Глава 15. Адсорбция	281
15.1. Поверхностная адсорбция	281
15.2. Адсорбция Генри	282
15.3. Изотерма адсорбции Ленгмюра	283
15.4. Изотерма адсорбции БЭТ	284
15.5. Уравнение адсорбции Гиббса	287

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

ТЕРМОДИНАМИКА НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ	289
<i>Глава 16. Описание систем в термодинамике неравновесных процессов</i>	292
16.1. Второе начало термодинамики в открытых системах.	295
16.1.1. Изменение энтропии открытой системы.	295
16.1.2. Значение $d_i S$ для однородной гомогенной системы при наличии химических превращений.	298
16.1.3. Термодинамическое сопряжение процессов	300
16.2. Движущие силы и скорости необратимых термодинамических процессов и соотношения между ними	303
16.3. Термодинамические силы в системах с пространственной неоднородностью	304
16.3.1. Расчет термодинамических сил в системах с пространственной неоднородностью	305
16.3.2. Примеры расчета термодинамических сил	306
16.4. Термодинамические силы в пространственно однородных системах	309
16.4.1. Поток и термодинамические силы в химически реакционноспособной системе.	309
16.4.2. Связь между стационарной скоростью и термодинамическими силами в брутто-процессах.	315
16.5. <i>Самостоятельные упражнения</i>	321
<i>Глава 17. Термодинамика систем вблизи равновесия (линейная неравновесная термодинамика)</i>	322
17.1. Соотношение между величинами потока и термодинамической силы вблизи термодинамического равновесия	322
17.2. Взаимодействие термодинамических процессов и линейные соотношения Онзагера	323
17.3. Примеры взаимодействующих процессов в однородных системах.	326
17.3.1. Транспорт вещества через мембрану при наличии осмоса.	326
17.3.2. Активный транспорт вещества через мембрану.	328
17.3.3. Запись уравнений Онзагера для химических превращений	329
17.4. Примеры сопряженных процессов в пространственно-неоднородных системах	334
17.5. Термодинамические критерии достижения и устойчивости стационарных состояний	338
17.5.1. Критерий эволюции (теорема) Пригожина для систем, близких к термодинамическому равновесию	339
17.5.2. Устойчивость стационарного состояния вблизи термодинамического равновесия	342
17.5.3. Термодинамика метаболических циклов и направление эволюции живых систем	344
17.5.4. Термодинамика каталитических циклов	346
17.6. <i>Самостоятельные упражнения</i>	347
<i>Глава 18. Термодинамика систем вдали от равновесия (нелинейная термодинамика)</i>	348
18.1. Термодинамический и кинетический подходы к описанию эволюции систем	348
18.2. Общие критерии устойчивости стационарных состояний	351
18.3. Критерии эволюции в нелинейной термодинамике. Универсальный критерий эволюции Гленсдорфа—Пригожина	354
18.3.1. Однородные системы	354
18.3.2. Системы с пространственной неоднородностью	356
18.4. Химически реакционноспособные системы вдали от термодинамического равновесия	357

18.4.1. Кинетическая необратимость химических реакций	358
18.4.2. Функционалы стационарного состояния (функция Ляпунова) реакционноспособных систем вдали от равновесия	358
18.5. Термодинамика и устойчивость нелинейных кинетических систем. Точки бифуркации и возникновение новых диссипативных структур . .	367
18.5.1. Простейшая система с двумя стационарными состояниями, бифуркаци- ей и неустойчивостью стационарного состояния	
18.5.2. Простейшая система с более чем двумя стационарными состояниями	
18.5.3. Устойчивость кинетических схем по Ляпунову	
18.6. Диссипативные структуры	377
18.6.1. Пространственные диссипативные структуры. Ячейки Бенара . . .	377
18.6.2. Неравновесное состояние функционирующего катализатора.	379
18.6.3. Временные и пространственно-временные диссипативные структуры в каталитических системах.	384
18.6.4. Реакция Белоусова—Жаботинского.	386
18.6.5. Осцилляция скорости каталитических реакций на гетерогенных катализаторах и химические волны на поверхности катализатора	390
18.7. <i>Самостоятельные упражнения</i>	393
Глава 19. Энтропия и информация	394
19.1. Иерархия процессов по временному фактору в сложных динамических системах. Квазистационарные подсистемы	394
19.2. Устойчивость динамического процесса	396
19.3. Связь энтропии и информации.	397
19.4. Количество биологической информации.	399
19.5. Ценность информации	400
19.6. Рецепция и возникновение информации в динамических системах . . .	402
19.7. <i>Самостоятельные упражнения</i>	405
 Список литературы.	 406

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предмет химической термодинамики занимает центральное место в курсе физической химии, который преподают студентам-химикам в университетах. Существует большое число учебников по данному предмету, которые, к сожалению, зачастую недоступны студентам из-за малых тиражей изданий в последние годы либо из-за ветхости книг, изданных ранее. Кроме того, имеющиеся русскоязычные учебники по химической термодинамике оказались недостаточно адаптированными для студентов — будущих химиков-исследователей и аспирантов, готовящихся работать в современных научно-исследовательских учреждениях: материал в изданных учебниках для химиков обычно излагается на чрезмерно упрощенном уровне; в них отсутствуют важнейшие разделы, связанные с применением химической термодинамики для описания свойств конденсированной и дисперсной фаз, а также высокорекреационноспособных, в том числе каталитических, систем. Более того, в известных курсах химической термодинамики, ориентированных на химиков, вообще отсутствуют разделы, посвященные термодинамике неравновесных процессов, бурно и успешно развивающейся в последние десятилетия.

Настоящий учебник предназначен ликвидировать упомянутые пробелы в существующих курсах химической термодинамики и создать надежный образовательный фундамент для современных специалистов-химиков, работающих в научных лабораториях широкого профиля.

Учебник написан на базе лекций, прочитанных для студентов-химиков факультета естественных наук Новосибирского государственного университета несколькими поколениями лекторов, и посвящен рассмотрению основ химической термодинамики, необходимых специалистам-химикам при исследовании современных направлений химии и физической химии, прежде всего катализа и химии конденсированных сред (жидкой фазы и твердого тела). Издание рассчитано на студентов и аспирантов, получивших достаточно серьезную подготовку по термодинамике, квантовой механике и статистической физике в общефизических курсах, а также владеющих определенными навыками математического анализа.

Поэтому в учебнике не обсуждаются проблемы, являющиеся основным содержанием общефизических термодинамических курсов. Изложение материала в учебнике базируется на таких фундаментальных понятиях химической термодинамики, как химический потенциал и химическая переменная. Порядок изложения материала близок к классическому.

В отличие от большинства учебников по химической термодинамике в книгу введен обширный раздел, посвященный термодинамике дисперсных тел и поверхностных явлений.

Впервые в учебнике по химической термодинамике, ориентированном на специалистов-химиков, развернуто изложена термодинамика необратимых (неравновесных) процессов применительно к химически реакционноспособным системам и катализу. Эта часть книги составлена на основе включенного лишь в 1994 г. раздела лекционного курса по химической термодинамике для студентов факультета естественных наук Новосибирского университета. По данной тематике нет учебно-методической литературы, доступно излагающей этот крайне важный раздел современной термодинамики для студентов-химиков.

Учебная литература по этому разделу адресована либо физикам, либо биологам и посвящена обсуждению явлений, находящихся несколько в стороне от основных интересов студентов, изучающих химию. В то же время обсуждение явлений, близких химикам, оказалось сконцентрированным в узкоспециальной литературе, труднодоступной для большинства студентов.

Раздел учебника, посвященный термодинамике неравновесных процессов, целиком написан В.Н.Пармоном, взявшим на себя смелость внести в этот раздел некоторые оригинальные дополнения, чтобы сделать его полезным для студентов-химиков, подключающихся к научной работе в современных быстро развивающихся направлениях химической кинетики и катализа, в том числе изучающих возникновение неустойчивостей и осциллирующих явлений.

Материал учебника сгруппирован в три части:

I. Химическое равновесие;

II. Термодинамика растворов и гетерогенных систем;

III. Термодинамика неравновесных (необратимых) процессов.

Для облегчения восприятия материала учебника студентами, впервые знакомящимися с курсом химической термодинамики, петитом введен ряд разделов с более подробным, чем в обычных курсах, математическим анализом обсуждаемых проблем.

Наряду с рассмотрением общих понятий и теорий в учебнике приведены примеры решения ряда наиболее характерных задач и самостоятельные теоретические и расчетные упражнения.

Предполагается впоследствии дополнить данный учебник задачиком, адаптированным к излагаемому курсу химической термодинамики.

В учебнике использованы Международная система единиц СИ и рекомендации Международного союза по теоретической и прикладной химии IUPAC (ИЮПАК) в соответствии с такими источниками, как Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. М., 1988. — Т. 6; *Степин Б.Д.* Применение Международной системы единиц физических величин в химии. М.: Высш. шк., 1990.

Основные термодинамические понятия определены в соответствии со Сборником рекомендуемых терминов. М.: Наука, 1973. Вып. 85: Термодинамика.

Значения фундаментальных постоянных взяты из книги: *Handbook of Chemistry and Physics, 77th edition, CRC Press. 1996—1997*, а термодинамических параметров — из Краткого справочника физико-химических величин. Л.: Химия, 1983.

Авторы выражают искреннюю признательность профессорам В.А.Михайлову, В.С.Музыкантову, В.А.Садыкову и А.П.Чупахи-ну, сделавшим при прочтении рукописи ряд полезных замечаний, которые были учтены при подготовке ее к изданию.

Авторы также благодарны Н.Ф.Симоновой и Н.А.Чистяковой за помощь в подготовке компьютерной версии рукописи данного учебника.

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

<p>A — энергия Гельмгольца A° — стандартная энергия Гельмгольца a — активность C — теплоемкость C_p — теплоемкость при постоянном давлении C_V — теплоемкость при постоянном объеме c — скорость света D — энергия связи E_i — энергия i-го энергетического уровня системы G — энергия Гиббса G° — стандартная энергия Гиббса e^- — заряд электрона H — энтальпия H° — стандартная энтальпия h — постоянная Планка k — постоянная Больцмана N — полное число молей в системе N_A — число Авогадро P — давление P_0 — давление, равное 1 бар = 10^5 Па P^0 — давление насыщенных паров R — газовая постоянная, равная 8,31451 Дж/(моль · К) Q — теплота; статсумма системы q — статсумма для одной молекулы</p>	<p>S — поверхность; энтропия S° — стандартная энтропия T — температура T_0 — температура, равная 298,15 К, или 25°C U — внутренняя энергия U° — стандартная внутренняя энергия W — работа X — мольная доля Z — заряд иона ϵ — диэлектрическая проницаемость ϵ_0 — абсолютная диэлектрическая проницаемость, или диэлектрическая постоянная Φ — число фаз Γ — поверхностная концентрация γ — коэффициент активности μ — химический потенциал ν — стехиометрический коэффициент π — осмотическое давление; число π θ — угол ρ — плотность; плотность заряда σ — поверхностное натяжение ω — частота Ω — число способов реализации термодинамической системы ξ — химическая переменная ψ — потенциал</p>
--	--

Фундаментальные физические постоянные

Величина	Символ	Значение в единицах СИ
Скорость света в вакууме	c	299792458 м/с
Электрическая постоянная	ϵ_0	$0,885 \cdot 10^{-11}$ Ф/м
Постоянная Планка	h	$6,6260755 \cdot 10^{-34}$ Дж · с
	$\hbar = h/2\pi$	$1,05457266 \cdot 10^{-34}$ Дж · с
Заряд электрона	e	$1,60217733 \cdot 10^{-19}$ Кл
Масса покоя электрона	m_e	$9,1093897 \cdot 10^{-31}$ кг
Масса покоя протона	m_p	$1,6726231 \cdot 10^{-27}$ кг
Число Авогадро	N_A	$6,0221367 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
Газовая постоянная	R	8,31451 Дж/(моль · К)
Постоянная Больцмана	k	$1,380658 \cdot 10^{-23}$ Дж/К
Число Фарадея	F	96485,309 Кл/моль
Число π	π	3,14159

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Глава 1

ОСНОВЫ КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

1.1. Основы понятия химической термодинамики

Классическая термодинамика (дословно — наука о движении тепла) относится к разделу физических наук, в которых не рассматривается атомная структура материи. Ее основной объект — взаимопревращения различных видов энергии, главным образом теплоты и работы. Объекты, с которыми имеют дело в химической термодинамике, обычно называют термодинамическими системами.

Термодинамическая система — совокупность тел, способных энергетически взаимодействовать между собой и с другими телами и обмениваться с ними веществом и энергией; характеризуется некоторым набором независимых параметров. Все тела вне указанной совокупности представляют собой **внешнюю среду**.

Система называется **гетерогенной**, если она состоит из разных по свойствам частей, разграниченных поверхностями раздела. Если между любыми частями системы нет поверхностей раздела, система называется **гомогенной** (она может быть неоднородной).

Фаза — часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела и характеризующаяся, в отсутствие поля внешних сил, одинаковыми физическими свойствами во всех своих точках. Например, осадок NaCl в водном растворе образует отдельную фазу. Если в осадке находятся два химически различных вещества, то каждое из них может образовывать свою фазу. Раствор над осадками представляет собой отдельную жидкую фазу. Заметим, что разные кристаллы одного и того же вещества не образуют отдельных фаз: все кристаллы принадлежат к одной фазе.

Термодинамические параметры — величины, характеризующие состояние термодинамической системы. К ним относятся, например, давление P , температура T , объем V , а если система находится в магнитном или электрическом поле, то и магнитная индукция, и напряженность электрического поля соответственно, и т. д. Параметры делятся на **экстенсивные** и **интенсивные**.

Экстенсивные термодинамические параметры пропорциональны массе данной термодинамической системы (например, объем). Значения этих параметров равны сумме значений таких же параметров отдельных частей системы.

Интенсивные термодинамические параметры не зависят от массы термодинамической системы (например, температура).

Параметры бывают **внутренними** и **внешними**. **Внешние параметры** характеризуют внешнее состояние тел. Примером является объем. **Внутренние параметры** (например, температура) характеризуют состояние внутри термодинамической системы. Совокупность термодинамических параметров определяет **состояние системы**.

В термодинамике выделяют несколько типов систем по их способности взаимодействовать с внешней средой.

Изолированная система — система, не обменивающаяся энергией и веществом с другими системами.

Открытая система — система, обменивающаяся энергией и веществом с другими системами.

Закрытая система — система, обменивающаяся с другими системами только энергией.

Адиабатная система — система, в которой отсутствует теплообмен с другими системами.

Отдельные части термодинамической системы могут представлять собой подсистемы различных типов. Представим реакционный сосуд, помещенный в достаточно большой термостат, который, в свою очередь, окружен адиабатной оболочкой. В этом случае всю систему в целом будем считать изолированной. Реакционный сосуд может обмениваться энергией с термостатом, и поэтому реакционный сосуд представляет собой закрытую систему. Если в реакционном сосуде происходит химическая реакция, сопровождаемая, например, выпадением осадков, то любой мысленно выделенный маленький объем внутри реакционного сосуда будет представлять собой открытую систему по отношению к переносу веществ внутри системы.

Равновесное состояние — состояние, в которое со временем приходит система при постоянных внешних условиях, характеризующееся неизменностью во времени термодинамических параметров и отсутствием в системе потоков вещества и теплоты. Постоянство параметров во времени не должно быть связано с протеканием какого-либо процесса, внешнего по отношению к системе. Равновесное состояние системы носит *динамический характер*.

Система называется **однородной**, если во всей системе ее свойства одинаковы.

Термодинамический процесс — изменение состояния системы, характеризующееся изменением ее термодинамических параметров.

Равновесный процесс — процесс, рассматриваемый как непрерывный ряд равновесных состояний системы.

Обратимый термодинамический процесс — процесс, после которого система и взаимодействующие с ней системы (окружающая среда) могут возвратиться в начальное состояние. Равновесный процесс всегда обратим, а обратимый процесс всегда протекает равновесным путем. В результате проведения равновесного процесса в прямом и обратном направлениях система и окружающая среда возвращаются в исходные состояния, что существенно отличает этот процесс от циклических неравновесных процессов.

Адиабатический процесс — процесс, при котором система не получает теплоты извне и не отдает ее.

Изохорный процесс — процесс, происходящий при постоянном объеме системы.

Изобарный процесс — процесс, происходящий при постоянном давлении в системе.

Изотермический процесс — процесс, происходящий при постоянной температуре системы.

Уравнение состояния системы — функция, устанавливающая связь между параметрами системы. Например, давление газа — функция объема и температуры. Эта функция может быть и не однозначной.

Функция состояния — функция, которая определяется только параметрами системы и не зависит от пути перехода системы в то или иное состояние. Например, давление газа — однозначная функция объема и температуры. В то же время работа может зависеть от пути перехода системы в конечное состояние, поэтому она не является функцией состояния.

При расчете изменений любых функций состояния $\Delta\Phi$ в любых процессах или реакциях принято такое правило знаков: **из величины Φ для конечного состояния, $\Phi_{\text{кон}}$, вычитают величину Φ для начального состояния, $\Phi_{\text{нач}}$:**

$$\Delta\Phi = \Phi_{\text{кон}} - \Phi_{\text{нач}}$$

Для решения вопроса о том, является ли рассматриваемая величина функцией состояния или нет, существуют простые критерии. Напомним эти критерии на примере некоторой величины, зависящей от двух переменных X и Y , $Z(X, Y)$. При изменении X и Y ее приращение можно записать в следующем виде:

$$\delta Z(X, Y) = P(X, Y)dX + Q(X, Y)dY, \quad (\text{a})$$

где $P(X, Y)$ и $Q(X, Y)$ — некоторые функции.

Это выражение может быть полным дифференциалом, но может и не быть им. Если выражение (a) представляет собой полный дифференциал, то исследуемая величина будет представлять собой функцию состояния. Напомним, что условие

$$(\partial P/\partial X)_Y = (\partial Q/\partial Y)_X \quad (6)$$

является необходимым и достаточным, чтобы выражение (а) было полным дифференциалом. Нижние индексы в (б) и в аналогичных выражениях далее означают постоянство соответствующих величин: например, $(\partial P/\partial X)_Y$ означает, что производная вычисляется при постоянном значении переменной Y .

Идеальный газ — газ, равновесное состояние которого описывается уравнением Клапейрона—Менделеева:

$$PV = nRT, \quad (1.1)$$

где P — давление, Па; V — объем системы, м³; n — число молей газа; R — универсальная газовая постоянная, равная в системе СИ 8,31451 Дж/(моль · К); T — термодинамическая температура (К).

Если давление выражать в барах (1 бар = 10⁵ Па), объем — в м³, то уравнение (1.1) примет вид

$$10^5 PV = nRT.$$

[Иногда R выражают и в других единицах измерения: $R = 8,2057 \cdot 10^{-2}$ л · атм/(моль · К) или $R = 1,98721$ кал/(моль · К)].

Внутренняя энергия идеального газа, как это будет видно из дальнейшего, зависит только от температуры. Следовательно, у идеального газа

$$(\partial U/\partial V)_T = 0.$$

Что же касается теплоемкости, то для идеального газа и она может зависеть от температуры. Это обычно связано с размораживанием внутренних степеней свободы молекул, например колебательных, при повышении температуры.

1.2. Первое начало термодинамики. Внутренняя энергия. Энтальпия

Классическая термодинамика является математически точной наукой, построенной на нескольких постулатах. Эти постулаты называют началами, или законами, термодинамики, которые явились результатом многовекового опыта человечества, но не могут быть выведены теоретически.

В термодинамике основными формами передачи энергии являются работа W и теплота Q .

Работа процесса — энергия, передаваемая одним телом другому при их взаимодействии, не зависящая от температуры этих тел и не связанная с переносом вещества от одного тела к другому. В дифференциальной форме величину работы можно записать так:

$$\delta W = \sum_i Y_i dX_i,$$

где Y_i — обобщенная сила; X_i — обобщенная координата.

В качестве обобщенной силы может выступать давление, тогда обобщенная координата — объем. Если система находится в магнитном поле, то обобщенная сила — магнитная индукция, обобщенная координата — намагниченность единицы объема. В общем случае приращение работы не является полным дифференциалом.

Полное количество работы в ходе некоторого процесса — это интеграл от выражения δW по соответствующим координатам:

$$W = \int \sum_i Y_i dX_i.$$

Работа считается положительной, если она совершается системой.

Теплота процесса — энергия, передаваемая одним телом другому при их взаимодействии, зависящая только от температуры этих тел и не связанная с переносом вещества от одного тела к другому. Работа при этом не совершается. **Теплота считается положительной**, если энергия поступает в систему, и **отрицательной**, если энергия отводится от системы.

Внутренняя энергия системы U — функция состояния системы, характеризующаяся тем, что ее приращение в любом процессе равно разности теплоты, сообщенной системе, и работы ($\int PdV$), совершенной системой.

В дифференциальной форме эту формулировку можно представить в следующем виде:

$$dU = \delta Q - \delta W. \quad (1.2)$$

Написанное равенство есть не что иное как математическое выражение первого начала термодинамики.

Первое начало термодинамики представляет собой закон сохранения энергии в применении к термодинамическим процессам.

Внутренняя энергия представляет собой совокупность всех видов энергии, заключенных в рассматриваемой системе. К ней относятся, например, кинетическая энергия движения молекул, колебательная, вращательная энергия электронного возбуждения. В химических процессах существенную роль приобретает внутренняя энергия, заключающаяся в **энергии химических связей**, так как направление химического процесса во многом определяется изменением энергии химических связей.

Кинетическая энергия системы как целого обычно не включается в понятие внутренней энергии. Например, планета Земля движется в космическом пространстве с очень большой скоростью, но кинетическую энергию, связанную с этим движением, не включают в понятие внутренней энергии термодинамической системы. Тем не менее в некоторых редких случаях кинетическую энергию все же следует включать в понятие внутренней энергии — когда кинетическая энергия системы как целого может быть использована на проведение химического процесса.

Потенциальную энергию в поле тяжести также обычно не включают в понятие внутренней энергии по ряду причин. В ряде процессов она не изменяется, а в ряде процессов ее значение невелико. Так обстоит дело с большинством химических

процессов. Например, поднятие одного моля воды на 100 м требует всего 18 Дж/моль, что крайне мало по сравнению с энергией химических связей и теплового движения при обычных температурах. Поэтому в химических процессах потенциальная энергия роли не играет. Однако ее необходимо включать при рассмотрении равновесия столба газа в атмосфере, столба воды в океане, растворимости веществ в океане, т. е. главным образом в процессах, происходящих в окружающей среде.

Первое начало термодинамики применимо к описанию как обратимых, так и необратимых процессов. В некоторых случаях можно воздействовать на систему таким образом, чтобы необратимый термодинамический процесс протекал обратимым путем. Для этого, как правило, систему необходимо снабжать специальным устройством для совершения работы. Для пояснения этого утверждения удобно сослаться на пример передачи теплоты от более нагретого тела к менее нагретому. Если оба тела привести в соприкосновение, то будет происходить самопроизвольный процесс передачи теплоты от одного тела к другому до тех пор, пока температуры обоих тел не сравняются. Этот процесс носит необратимый характер, так как проведение процесса в обратном направлении без совершения работы невозможно. Тем не менее процесс передачи теплоты можно сделать обратимым, если для этого использовать тепловую машину, например на основе цикла Карно, с идеальным газом. В этом случае система наряду с передачей теплоты будет совершать определенную работу, которая в обратном процессе может быть использована для передачи теплоты от менее нагретого тела к более нагретому.

Тем не менее это не означает, что нельзя изменить температуру тела от T_1 до T_2 в обратимом процессе без использования тепловых машин. Для этого можно, например, последовательно приводить тело в тепловой контакт с термостатами, температура которых на бесконечно малое значение превосходит температуру нагреваемого тела.

Работа системы может быть связана как с механической **работой расширения** PdV , так и с другими ее типами (например, **работой против электрического поля** и т. п.). Поэтому в общем случае

$$\delta W = PdV + \delta W',$$

где $\delta W'$ — работа сверх работы расширения, которая обычно называется **полезной работой**.

В системах, в которых протекают химические реакции, для получения полезной работы обычно применяют специальные устройства (например, электроды). Если таковые отсутствуют, то полезная работа не совершается, т. е.

$$\delta W' = 0,$$

а первое начало термодинамики выглядит так:

$$dU = \delta Q - PdV. \quad (1.3)$$

Очевидно, что для **адиабатического процесса** $\delta Q = 0$, и поэтому

$$dU = -PdV.$$

Для **изохорного процесса** $V = \text{const}$, поэтому $dV = 0$ и δQ_V является полным дифференциалом:

$$dQ_V = dU.$$

Для изобарного процесса $P = \text{const}$, и поэтому $PdV = d(PV)$, т. е.

$$dQ_p = dU + PdV = d(U + PV)$$

является **полным дифференциалом**. Выражению $U + PV$ соответствует функция состояния, которую называют **энтальпией** H (тепло-содержанием):

$$H = U + PV. \quad (1.4)$$

Количество теплоты, которое поглощается либо выделяется в ходе изобарного процесса, равно изменению энтальпии системы.

Единицей измерения количества теплоты, внутренней энергии, работы и других энергетических величин в системе СИ является Дж или Дж/моль.

Теплоемкость C — отношение количества теплоты δQ , полученного веществом при бесконечно малом изменении его состояния в каком-либо процессе, к изменению температуры dT вещества:

$$C(T) = \delta Q/dT$$

при постоянном давлении:

$$C_p(T) = \delta Q_p/dT, \quad (1.5)$$

при постоянном объеме:

$$C_v(T) = \delta Q_v/dT. \quad (1.6)$$

1.3. Энтропия.

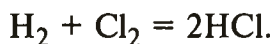
Второе и третье начала термодинамики

В этом разделе будут кратко рассмотрены причины, побуждающие химические реакции к самопроизвольному протеканию. Под **самопроизвольными процессами** понимают такие процессы, которые протекают в отсутствие устройств, предназначенных для получения работы. Большинство химических процессов, с которыми приходится иметь дело, протекают самопроизвольно при создании определенных условий: температуры, давления, соответствующего катализатора и т. д.

Простейшим физическим процессом, который протекает самопроизвольно и с которым очень часто приходится иметь дело, — это процесс передачи теплоты от более горячего тела к более холодному. Например, если привести в контакт два куска металла, один из которых горячий, а другой холодный, то температура обоих металлов со временем выровняется. Будем предполагать, что рассматриваемая система изолирована и теплопередача в окружающую среду отсутствует. Следовательно, часть внутренней энергии одного металла передана другому. Этот процесс теплопередачи происходит в отсутствие каких-либо внешних сил или устройств, вызывающих процесс переноса теплоты. Полная энергия системы при этом не меняется.

Состояние с одинаковой температурой не может быть более выгодным по энергии, так как полная энергия системы не изменилась. Поэтому единственным объяснением этого явления может быть то, что состояние с одинаковой температурой имеет большую вероятность существования, чем состояние с разными температурами, т. е. полную энергию системы в состоянии с одной и той же температурой можно распределить по степеням свободы системы большим числом способов, чем энергию в состоянии с разными температурами. Это означает, что в ходе выравнивания температур система из состояния с меньшей вероятностью реализации переходит в состояние с большей вероятностью.

В качестве примера химического самопроизвольного процесса рассмотрим получение хлороводородной кислоты из газообразной смеси хлора и водорода. Поместим эту смесь в изолированную систему и нагреем. При повышенной температуре в реакторе начнет самопроизвольно образовываться хлороводород:



В ходе этой реакции происходит перераспределение энергий связей: сумма энергий связей молекул хлора и водорода меньше суммы энергий связей в двух молекулах хлороводорода. Обозначим разность энергий связей через ΔD . В результате реакции происходит выделение энергии ΔD , которая расходуется на нагрев исходных веществ и продуктов реакции. Однако это обстоятельство не должно было бы служить основанием для самопроизвольного протекания реакции: внутренняя энергия системы не меняется, поскольку система полностью изолирована. Таким образом, энергия системы постоянна, а процесс идет. Причина самопроизвольного протекания процесса только в том, что термодинамическая система стремится принять наиболее вероятное состояние из всех возможных.

Вероятность того или иного состояния системы контролируется числом способов, которым можно реализовать рассматриваемое энергетическое состояние. Например, в исходном состоянии интересующая нас часть внутренней энергии, равная ΔD , была заключена только в энергии химических связей молекул водорода и хлора. Число способов, которым можно было распределить энергию ΔD среди исходных молекул, примем равным единице. По мере протекания реакции температура системы за счет выделяющейся энергии растет и растет число способов, которыми можно выделившуюся часть энергии ΔD распределить между молекулами системы (как продуктов, так и исходных веществ), т. е. среди различных вращательных и колебательных состояний или состояний с разной поступательной энергией. Число вариантов распределения выделяющейся энергии резко возрастает. А чем больше число таких вариантов, тем выше термодинамическая вероятность.

Итак, если в **изолированной системе** протекает самопроизвольный процесс, то число способов реализации состояния системы

возрастает, и когда оно достигает максимально возможного значения, процесс прекращается. В принципе из сказанного не следует, что реакция, протекая в изолированной системе, не может в какой-то момент начать протекать обратно с образованием исходной смеси хлора и водорода, но вероятность такого события ничтожно мала, и эту возможность не имеет смысла рассматривать.

Если реактор не изолирован, а находится в термостате большой тепловой емкости, то все предыдущие рассуждения применимы к объединенной системе: реактор + термостат. Заметим, что в зависимости от условий в качестве термостата может выступать комната, в которой протекает химическая реакция, планета Земля или вся Вселенная.

Самопроизвольное протекание химической реакции не обусловлено никакими движущими силами: химическая реакция протекает только потому, что система переходит от менее вероятного состояния к более вероятному.

Обозначим число способов, которым можно реализовать наиболее вероятное состояние системы, через Ω . Величина Ω и ее возможные изменения при изменении состояния системы говорят нам о способности системы к самопроизвольному превращению. Для характеристики системы обычно используют не саму величину Ω , а ее натуральный логарифм, умноженный на значение постоянной Больцмана k :

$$S = k \ln \Omega, \quad (1.7)$$

где $k = 1,380662 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

Величина S называется **энтропией**. Так как число способов, которыми можно реализовать то или иное состояние, не зависит от пути перехода в него, то энтропия является функцией состояния системы. Она определяет направление самопроизвольных процессов в изолированной системе: энтропия изолированной системы по мере протекания процесса непрерывно возрастает. Этот вывод довольно легко распространить и на неизолированные системы, если реакции происходят в термостатах достаточно большого размера, внешняя оболочка которых может рассматриваться как изолирующая. Таким образом, если в понятие системы включить не только конкретный аппарат, в котором происходит реакция, но и внешнюю среду, которую можно считать заключенной в изолирующую оболочку, то можно утверждать, что все самопроизвольные процессы сопровождаются возрастанием энтропии. Это утверждение следует понимать только так: сумма энтропий системы и термостата должна обязательно возрастать, но энтропия отдельной части может изменяться произвольным образом — ее значение может как возрастать, так и уменьшаться.

Таким образом, изменение энтропии изолированной системы по мере протекания процесса больше или равно нулю:

$$dS \geq 0. \quad (1.8)$$

Перейдем к изучению закрытых систем. Для этого рассмотрим изолированную систему, состоящую из реактора и термостата. Реактор можно считать закрытой системой, которая обменивается с термостатом теплотой. Допустим, что в реакторе протекает экзотермическая реакция, которая сопровождается выделением теплоты δQ за какой-то промежуток времени. Эта теплота передается термостату. Полное изменение энтропии всей системы dS будет состоять из двух слагаемых: изменения энтропии реактора dS_1 и изменения энтропии термостата dS_2 :

$$dS = dS_1 + dS_2 \geq 0. \quad (1.9)$$

Заметим, что энтропия термостата возрастает, так как увеличение внутренней энергии термостата за счет передачи ему теплоты δQ сопровождается возрастанием числа способов, которыми полную внутреннюю энергию можно распределить по различным состояниям термостата. Поскольку изменение энтропии термостата произошло только вследствие передачи ему теплоты δQ , можно предположить, что величина dS_2 должна быть связана с δQ . Эту связь в первом приближении можно считать линейной:

$$dS_2 \sim \delta Q.$$

Рассматривая, например, цикл Карно, можно найти коэффициент пропорциональности в последней формуле. Он равен $1/T$:

$$dS_2 = \delta Q/T. \quad (1.10)$$

Из сопоставления (1.10) с (1.9) следует, что изменение энтропии реактора, который представляет собой закрытую систему, определяется неравенством

$$dS_1 \geq -\delta Q/T. \quad (1.11)$$

Видно, что изменение энтропии реактора может быть и отрицательным. (Знак «минус» в правой части (1.11) обусловлен направлением передачи теплоты от реактора к термостату.) Итак, изменение энтропии изолированной системы определяется выражением (1.8), а закрытой — соответственно (1.11). Обобщив и объединив обе формулы, получаем выражение, пригодное для описания энтропии как закрытых, так и изолированных систем:

$$dS \geq \delta Q/T. \quad (1.12)$$

Действительно, в случае изолированных систем δQ равно нулю, и из (1.12) получаем формулу (1.8).

Теперь возникает вопрос, когда в (1.12) следует ставить знак равенства, а когда — знак «больше».

Можно утверждать, что если в закрытой или изолированной системе самопроизвольно протекает химическая реакция, то процесс носит необратимый характер. Для пояснения этого утверждения предположим, что реакция протекает, например, в закрытой системе с выделением теплоты. Предположим также, что реакционная система помещена в термостат большой емкости, что позволяет поддерживать температуру системы практически постоянной.

В результате протекания химического процесса выделяющаяся теплота передается непосредственно термостату. Если попытаться провести реакцию в обратном направлении, то нужно передать теплоту от термостата к системе без помощи каких-либо тепловых машин, а это невозможно, так как температура термостата не превышает температуру реакционной системы. Таким образом, рассмотренный процесс необратим. Аналогичным образом можно проанализировать процесс, протекающий с поглощением теплоты или с $\delta Q = 0$.

Итак, самопроизвольные процессы необратимы и для них изменение энтропии определяется выражением

$$dS > \delta Q/T. \quad (1.13)$$

Для обратимых процессов энтропия

$$dS = \delta Q/T. \quad (1.14)$$

При этом величина $\delta Q/T$ является полным дифференциалом, т. е. энтропия является функцией состояния.

Итак, выражение (1.12) носит фундаментальный характер: оно представляет собой математическую формулировку **второго начала термодинамики**.

На основании изложенного ясно, что энтропия характеризует термодинамическую вероятность состояния системы. При абсолютном нуле большинство чистых веществ в кристаллическом состоянии находятся в самом низком энергетическом состоянии, которое возможно для системы. Ясно, что оно может реализоваться одним единственным способом. Поэтому в соответствии с (1.7) энтропия чистых кристаллических веществ при температуре абсолютного нуля обращается в нуль. Это утверждение можно рассматривать как формулировку **третьего начала термодинамики**.

Приведем несколько примеров расчета энтропии.

1. Изменение энтропии в ходе фазового превращения

Равновесные фазовые превращения (испарение, возгонка, плавление и т. д.) происходят в условиях постоянства температуры и давления. Эти процессы возможны только при подведении (или отводе) теплоты, затрачиваемой на протекание процесса. Тогда $\delta Q_p = \Delta_\phi H$. (Индекс «ф» указывает на процесс фазового перехода.) Энтропия при переходе системы из одного фазового состояния (состояние 1) в другое (состояние 2) описывается выражением

$$\Delta_\phi S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T_\phi} \int \delta Q = \frac{\Delta_\phi H}{T_\phi}.$$

При постоянных объеме и температуре имеем

$$\Delta_\phi S = \Delta_\phi U / T_\phi.$$

2. Изменение энтропии при изменении температуры системы от T_1 до T_2 в отсутствие фазовых переходов

При постоянном давлении

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(T) dT}{T}.$$

Если зависимостью теплоемкости системы от температуры можно пренебречь, то

$$\Delta S \approx C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

При постоянном объеме

$$\Delta S \approx C_v \ln(T_2/T_1).$$

3. Изменение энтропии идеального газа

Рассмотрим изменение энтропии одного моля идеального газа при переходе из состояния 1 с параметрами T_1, V_1 в состояние 2 с параметрами T_2, V_2 . Заметим, что для идеального газа внутренняя энергия не зависит от объема и, следовательно,

$$dU = C_v dT.$$

Тогда изменение энтропии

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU + PdV}{T} = \int_1^2 \frac{C_v dT + (RT/V)dV}{T}.$$

Если C_V не зависит от температуры, то

$$\Delta S = C_V \ln(T_2/T_1) + R \ln(V_2/V_1).$$

При изотермическом расширении газа в вакуум имеем

$$\Delta S = R \ln(V_2/V_1) > 0,$$

и процесс носит необратимый характер, для него $\delta Q = 0$, а $\Delta S > 0$. Энтропия является функцией состояния, поэтому ее изменение не зависит от обратимости или необратимости процесса и определяется только начальным и конечным состояниями. Это видно на примере необратимого расширения идеального газа в вакуум.

1.4. Термодинамические потенциалы. Характеристические функции

Выразим δQ из (1.14) и подставим в уравнение для первого начала термодинамики (1.2). Тогда в случае обратимого процесса имеем

$$TdS = dU + PdV. \quad (1.15)$$

Уравнение (1.15) представляет собой основное термодинамическое равенство. Оно содержит пять переменных, характеризующих систему: S , U , T , P , V . Из этих пяти переменных три величины — T , P и V — могут быть определены экспериментально. Изменение внутренней энергии ΔU можно измерить экспериментально лишь при условии постоянства объема. Величину S из экспериментальных данных прямо определить нельзя. Таким образом, эти пять переменных в основном термодинамическом равенстве неэквивалентны. Энтропию можно рассчитать, если есть информация об остальных четырех переменных.

Из оставшихся четырех величин две можно считать независимыми — например, в качестве независимых параметров можно взять V и T . Оставшиеся две величины P и U необходимо выразить через независимые параметры V и T . Обычно поступают следующим образом. Задают значения двух переменных, например V и T . Затем задают уравнение состояния вещества

$$f(P, V, T) = 0, \quad (1.16)$$

например уравнение Клапейрона—Менделеева (в наиболее простом случае), и задают зависимость внутренней энергии системы от объема и температуры [или $C_V(T)$, или $C_P(T)$]:

$$U = U(T, V). \quad (1.17)$$

Уравнение типа (1.16) называют термическим уравнением состояния (ТУС), а уравнение типа (1.17) — калорическим уравнени-

ем состояния (КУС). Термическое и калорическое уравнения системы обычно определяют на основании опытных данных или из теоретических соображений.

Использование функций вида $U(T, V)$ не всегда удобно, поскольку не все термодинамические параметры можно однозначно выразить через эти функции. На практике чаще используют характеристические функции.

Характеристической называется такая функция состояния независимых параметров, посредством которой (и производных ее по этим параметрам) могут быть выражены все термодинамические свойства системы.

Характеристические функции получают исходя из основного термодинамического равенства. Характеристических функций можно написать много: любая величина, являющаяся полным дифференциалом и удовлетворяющая основному термодинамическому равенству, будет характеристической функцией. Например, непосредственно из уравнения (1.15) следует, что характеристическими функциями будут: $U(S, V)$, $S(U, V)$, $V(S, U)$. Легко убедиться, что функция $U(S, V)$ будет характеристической. В этом случае U дано, S и V — независимые параметры, P и T определяют из (1.15):

$$P = -(\partial U / \partial V)_S, \quad T = (\partial U / \partial S)_V.$$

Энтальпия, например, будет определяться выражением

$$H = U - (\partial U / \partial V)_S V.$$

Прибавляя и вычитая VdP , можно из (1.15) получить уравнение с участием энтальпии:

$$dH = TdS + VdP. \quad (1.18)$$

Исходя из этого уравнения, можно написать следующие характеристические функции: $H(S, P)$, $S(H, P)$, $P(S, H)$. Прибавляя и вычитая SdT в уравнениях (1.15) и (1.18), находим ряд других характеристических функций.

Среди множества характеристических функций наиболее важными являются следующие:

$$U = U(S, V), \quad H = H(S, P) = U + PV, \\ A = A(T, V) = U - TS, \quad G = G(T, P) = H - TS = U - TS + PV. \quad (1.19)$$

Функция A называется **энергией Гельмгольца** (иногда ее называют свободной энергией или изохорно-изотермическим потенциалом); функция G называется **энергией Гиббса** (изобарно-изотермический потенциал). Пары переменных (S, V) для U , (S, P) для H , (T, V) для A и (T, P) для G будем называть **стандартными переменными**. Эти четыре функции называются **термодинамическими потенциалами**.

Термодинамический потенциал — характеристическая функция, убыль которой в равновесном процессе, протекающем при сохранении постоянства значений соответствующей пары параметров (S и V ; S и P ; T и V ; T и P), равна полной работе, произведенной системой, за вычетом работы против внешнего давления.

Из (1.15) и (1.19) легко получить выражения для дифференциалов этих функций:

$$dU = TdS - PdV, \quad dH = TdS + VdP, \quad dA = -SdT - PdV, \quad dG = -SdT + VdP. \quad (1.20)$$

Наряду с функциями (1.19) иногда используют также функцию Массье J и функцию Планка Y :

$$J(T, V) = -A/T, \quad (1.21)$$

$$Y(T, P) = -G/T. \quad (1.22)$$

Обе функции являются характеристическими. Покажем это на примере функции Планка.

Для dY из (1.22) получаем

$$dY = (H/T^2)dT - (V/T)dP$$

и

$$(\partial Y/\partial T)_P = H/T^2, \quad (\partial Y/\partial P)_T = -V/T.$$

Следовательно,

$$H = T^2(\partial Y/\partial T)_P, \quad V = -T(\partial Y/\partial P)_T.$$

Учитывая последнее уравнение в (1.20), находим

$$S = -(\partial G/\partial T)_P = Y + T(\partial Y/\partial T)_P,$$

т. е. Y — характеристическая функция. Однако функции (1.21) и (1.22) не являются термодинамическими потенциалами.

Рассмотрим в качестве примера другую функцию — $U(T, V)$. Покажем, что $U(T, V)$ не является характеристической функцией. Действительно, попробуем найти, зная $U(T, V)$, энтропию системы. Для этого разделим первое уравнение в (1.20) на dT :

$$\frac{dU}{dT} = T \frac{dS}{dT} - P \frac{dV}{dT}.$$

Полагая $V = \text{const}$ и, следовательно, $dV = 0$, находим

$$(\partial U/\partial T)_V = T(\partial S/\partial T)_V,$$

что позволяет получить уравнение для нахождения энтропии:

$$(\partial S/\partial T)_V = (1/T)(\partial U/\partial T)_V.$$

Интегрируя это уравнение, получаем, что

$$S = \int (1/T)(\partial U/\partial T)_V dT + \varphi(V),$$

где в выражение для энтропии входит неизвестная функция объема. Таким образом, функция $U(T, V)$ не является характеристической: энтропия определяется через $U(T, V)$ с помощью интегрального соотношения с точностью до неизвестной функции $\varphi(V)$.

1.5. Термодинамические соотношения между величинами

Термодинамические соотношения связывают различные величины друг с другом, а также с экспериментально определяемыми параметрами. Их можно получить различными способами.

Наиболее простой способ — замена переменных. Прежде чем рассматривать этот способ, удобно получить ряд соотношений, которые будут использованы в дальнейшем.

1. Если имеется выражение для полного дифференциала

$$dZ = P(X, Y)dX + Q(X, Y)dY,$$

то можно сразу написать следующие уравнения:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y = P(X, Y), \quad \left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X = Q(X, Y), \quad \left(\frac{\partial P}{\partial Y}\right)_X = \left(\frac{\partial Q}{\partial X}\right)_Y. \quad (1.23)$$

Применяя соотношения (1.23) к (1.20), получаем

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V &= T, & \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S &= -P, & \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V, \\ \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P &= T, & \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S &= V, & \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P, \\ \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V &= -S, & \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T &= -P, & \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \\ \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P &= -S, & \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T &= V, & \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \end{aligned} \quad (1.24)$$

Последние равенства в строчках (1.24) представляют собой соотношения Максвелла.

К этим уравнениям полезно добавить еще выражения для теплоемкостей:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \quad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P, \quad (1.25)$$

которые следуют из (1.20).

Используя выражения для S , можно легко получить уравнения Гиббса—Гельмгольца:

$$A = U - TS = U + T(\partial A/\partial T)_V, \quad (1.26)$$

$$G = H - TS = H + T(\partial G/\partial T)_P, \quad (1.27)$$

которые довольно часто используют в конкретных расчетах.

2. Энтропию рассматривают как функцию пар переменных T, V ; T, P ; P, V .

а) $S = S(T, V)$. Тогда для dS можно записать

$$dS = (\partial S/\partial T)_V dT + (\partial S/\partial V)_T dV.$$

Используя (1.24) и (1.25), получаем

$$dS = (C_V/T) dT + (\partial P/\partial T)_V dV. \quad (1.28)$$

Из последнего уравнения можно найти

$$(\partial S/\partial T)_V = C_V/T, \quad (\partial C_V/\partial V)_T = T(\partial^2 P/\partial T^2)_V. \quad (1.29)$$

б) $S = S(T, P)$. Поступая аналогичным образом, получим

$$dS = (\partial S / \partial T)_P dT + (\partial S / \partial P)_T dP = (C_P / T) dT - (\partial V / \partial T)_P dP.$$

Отсюда находим

$$(\partial S / \partial T)_P = C_P / T, \quad (\partial C_P / \partial P)_T = -T(\partial^2 V / \partial T^2)_P. \quad (1.30)$$

Из уравнения (1.28) легко получить соотношение между C_P и C_V . Если процесс происходит при постоянном давлении, то, разделив обе части (1.28) на dT при $P = \text{const}$, находим:

$$C_P = C_V + T(\partial V / \partial T)_P (\partial P / \partial T)_V.$$

в) $S = S(P, V)$. В этом случае

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V dP + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P dV = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV = \\ &= \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP + \frac{C_P}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV. \end{aligned} \quad (1.31)$$

При выводе (1.31) было применено правило дифференцирования сложной функции $F(X, Y)$:

$$(\partial F / \partial X)_Y = (\partial F / \partial Z)_Y (\partial Z / \partial X)_Y.$$

3. Очень удобно использовать формулу типа

$$(\partial X / \partial Y)_Z (\partial Z / \partial X)_Y (\partial Y / \partial Z)_X = -1. \quad (1.32)$$

Она следует из простых соображений. Рассмотрим функцию двух переменных

$$Z = Z(X, Y).$$

Для dZ получаем

$$dZ = (\partial Z / \partial X)_Y dX + (\partial Z / \partial Y)_X dY.$$

Если Z считать константой, вычислим dX и dY . Полагая $dZ = 0$, находим

$$(\partial Z / \partial X)_Y = -(\partial Z / \partial Y)_X (\partial Y / \partial X)_Z,$$

откуда и вытекает равенство (1.32) с учетом того, что

$$(\partial X / \partial Y)_Z = (\partial Y / \partial X)_Z^{-1}.$$

4. Рассмотрим теперь метод замены переменных, который будем сочетать с первыми тремя приемами. Например, требуется найти $(\partial U / \partial P)_T$. Следовательно, величину U в этом выражении нужно рассматривать как функцию T и P , тогда дифференциал dU будет иметь вид

$$dU = (\partial U / \partial P)_T dP + (\partial U / \partial T)_P dT.$$

В то же время стандартными переменными для U являются S и V , т. е. следует рассматривать переменные S и V как функции от T и P . Дифференциал dU в этом случае будет иметь вид

$$\begin{aligned} dU &= TdS(T, P) - PdV(T, P) = \\ &= T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \right] - P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \right] = \\ &= - \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right] dP + \left[C_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dT. \end{aligned}$$

Из сравнения двух последних уравнений следует

$$(\partial U/\partial P)_T = -T(\partial V/\partial T)_P - P(\partial V/\partial P)_T, \quad (\partial U/\partial T)_P = C_P - P(\partial V/\partial T)_P.$$

Часто используют и такой прием. Если нужно найти производную $(\partial U/\partial P)_T$, то сначала разделим первое уравнение из вышеприведенных на dP , а затем потребуем постоянства температуры. Получаем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T.$$

5. Наряду с этими приемами можно использовать якобианы, что является наиболее общим методом замены переменных. Якобианом называется выражение вида

$$\frac{\partial(U, V)}{\partial(X, Y)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial U}{\partial X} & \frac{\partial U}{\partial Y} \\ \frac{\partial V}{\partial X} & \frac{\partial V}{\partial Y} \end{vmatrix} = \frac{\partial U}{\partial X} \frac{\partial V}{\partial Y} - \frac{\partial V}{\partial X} \frac{\partial U}{\partial Y}. \quad (1.33)$$

Применение метода якобианов облегчается при использовании соотношения

$$\frac{\partial(U, V)}{\partial(X, Y)} = \frac{\partial(U, V)}{\partial(L, M)} \frac{\partial(L, M)}{\partial(X, Y)},$$

где L и M — некоторая пара переменных.

Следующее важное свойство, вытекающее из (1.33):

$$(\partial U/\partial X)_Y = \partial(U, Y)/\partial(X, Y),$$

— часто используется на практике.

При использовании якобианов следует иметь в виду и такое полезное соотношение, как

$$\partial(T, S)/\partial(P, V) = 1.$$

Оно означает, что переменные T и S эквивалентны переменным P и V .

Еще ряд соотношений удобен при операциях замены переменных:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(T, S)}{\partial(\dots)} &= \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(P, V)}{\partial(\dots)} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(\dots)}, \\ \frac{\partial(S, V)}{\partial(\dots)} &= \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, P)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(\dots)} = \frac{C_V}{T} \frac{\partial(T, V)}{\partial(\dots)}, \\ \frac{\partial(S, P)}{\partial(\dots)} &= \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(\dots)} = \frac{C_P}{T} \frac{\partial(T, P)}{\partial(\dots)}. \end{aligned}$$

Отметим, что якобианами удобно пользоваться на начальных стадиях каких-либо сложных вычислений, чтобы быстрее перейти к стандартным переменным, например:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_H &= \frac{\partial(G, H)}{\partial(A, H)} = \frac{\partial(G, H)}{\partial(T, P)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(A, H)} = \frac{\partial(G, H)}{\partial(T, P)} / \frac{\partial(A, H)}{\partial(T, P)} = \\ &= \begin{vmatrix} -S & V \\ C_P & \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \end{vmatrix} / \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_P & \left(\frac{\partial A}{\partial P}\right)_T \\ C_P & \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \end{vmatrix}, \end{aligned}$$

а дальше как обычно.

Этот пример показывает, что вычисления резко ускоряются и упрощаются, если сразу перейти к наборам стандартных переменных, среди которых наиболее употребительны T, P или T, V . При вычислении производных по стандартным переменным метод якобианов особых преимуществ не дает.

1.6. Химический потенциал

Термодинамические процессы протекают очень часто в системах с переменным числом частиц. Например, в ходе химической реакции меняется количество исходных и конечных реагентов, при фазовых переходах меняется количество вещества в отдельных фазах и т. д. Для описания этих процессов вводят в рассмотрение понятие химического потенциала. На систему не накладывается никаких ограничений: она может быть открытой, закрытой или изолированной.

В ситуациях с переменным числом частиц величины U , H , A и G будут зависеть не только от своих стандартных переменных, но и от количеств (чисел молей) отдельных веществ (n_j):

$$\begin{aligned} U &= U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_k), & H &= H(S, P, n_1, n_2, \dots, n_k), \\ A &= A(T, V, n_1, n_2, \dots, n_k), & G &= G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k) \end{aligned}$$

и

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV + \sum_k (\partial U / \partial n_k)_{S, V, n_j \neq k} dn_k, \\ dH &= TdS + VdP + \sum_k (\partial H / \partial n_k)_{S, P, n_j \neq k} dn_k, \\ dA &= -SdT - PdV + \sum_k (\partial A / \partial n_k)_{T, V, n_j \neq k} dn_k, \\ dG &= -SdT + VdP + \sum_k (\partial G / \partial n_k)_{T, P, n_j \neq k} dn_k. \end{aligned} \quad (1.34)$$

Можно показать, что

$$\begin{aligned} \sum_k (\partial U / \partial n_k)_{S, V, n_j \neq k} dn_k &= \sum_k (\partial H / \partial n_k)_{S, P, n_j \neq k} dn_k = \\ &= \sum_k (\partial A / \partial n_k)_{T, V, n_j \neq k} dn_k = \sum_k (\partial G / \partial n_k)_{T, P, n_j \neq k} dn_k. \end{aligned} \quad (1.35)$$

Действительно, прибавляя и вычитая член VdP в первом уравнении системы (1.34), получаем

$$dH = TdS + VdP + \sum_k (\partial U / \partial n_k)_{S, V, n_j \neq k} dn_k.$$

Сравнивая это уравнение со вторым уравнением в (1.34), можно убедиться в справедливости первого равенства в (1.35). Другие равенства в (1.35) доказываются аналогично.

Переменные n_k в (1.35) независимы друг от друга. Это означает, что можно положить все изменения dn_k равными нулю, за исключением некоторого, например dn_i . Получим

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j\neq i}} dn_i &= \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_{j\neq i}} dn_i = \\ &= \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j\neq i}} dn_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} dn_i. \end{aligned} \quad (1.36)$$

Из (1.36) следует очень важное равенство

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} = \mu_i. \quad (1.37)$$

Величина μ_i , определяемая уравнениями (1.37), называется химическим потенциалом i -го компонента. Она играет исключительную важную роль во всех разделах химической термодинамики, позволяя количественно описывать системы с переносом вещества и изменением количеств веществ внутри отдельных систем.

Химический потенциал μ_i i -го компонента представляет собой частную производную любого из четырех использованных потенциалов данной фазы по количеству i -го компонента в данной фазе. Независимо от типа выбранного потенциала значения μ_i равны между собой. Обычно величину химического потенциала относят к одному молю (или к одной молекуле). Заметим, что химический потенциал характеризует систему независимо от того, протекают в ней химические процессы или нет.

Итак, с учетом введения величины μ_i основные уравнения термодинамики можно представить в следующей компактной форме:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i, \\ dH &= TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i, \\ dA &= -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i, \\ dG &= -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i. \end{aligned} \quad (1.38)$$

Уравнения (1.38) описывают термодинамику обратимых и необратимых процессов в системах любых типов: открытых, закрытых и изолированных.

Из (1.38) можно найти соотношения, аналогичные соотношениям Максвелла:

$$(\partial T/\partial n_i)_{S,V,n_{j \neq i}} = (\partial \mu_i/\partial S)_{V,n_j}, \quad (\partial P/\partial n_i)_{S,V,n_{j \neq i}} = -(\partial \mu_i/\partial V)_{S,n_j},$$

$$(\partial T/\partial n_i)_{S,P,n_{j \neq i}} = (\partial \mu_i/\partial S)_{P,n_j}, \quad (\partial V/\partial n_i)_{S,P,n_{j \neq i}} = (\partial \mu_i/\partial P)_{S,n_j},$$

$$(\partial S/\partial n_i)_{T,V,n_{j \neq i}} = -(\partial \mu_i/\partial T)_{V,n_j}, \quad (\partial P/\partial n_i)_{T,V,n_{j \neq i}} = -(\partial \mu_i/\partial P)_{T,n_j},$$

$$(\partial S/\partial n_i)_{T,P,n_{j \neq i}} = -(\partial \mu_i/\partial T)_{P,n_j}, \quad (\partial V/\partial n_i)_{T,P,n_{j \neq i}} = (\partial \mu_i/\partial P)_{T,n_j}.$$

В случае чистого вещества последние два уравнения можно записать в виде

$$(\partial \mu/\partial T)_P = -\bar{S}, \quad (\partial \mu/\partial P)_T = \bar{V}, \quad (1.39)$$

где черта над символами S и V означает, что данные величины относятся к одному молю вещества. Считая, что химический потенциал чистого вещества μ зависит от T и P , можно записать уравнение

$$d\mu = -\bar{S}dT + \bar{V}dP. \quad (1.40)$$

Интегрируя это уравнение, получаем

$$\mu(T, P) = - \int_{T_0}^T \bar{S}(T) dT + \int_{P_0}^P \bar{V} dP + \mu(T_0, P_0), \quad (1.41)$$

где T_0 и P_0 — некоторые исходные температура и давление; $\mu(T_0, P_0)$ — химический потенциал вещества в исходном состоянии.

В то же время, дифференцируя выражение для энергии Гиббса по n , получаем

$$\mu(T, P) = (\partial G/\partial n)_{T,P} = (\partial H/\partial n)_{T,P} - T(\partial S/\partial n)_{T,P} = \bar{H} - T\bar{S}. \quad (1.42)$$

Сравнение (1.42) и (1.41) показывает, что $\mu(T_0, P_0)$ можно выразить через термодинамические функции вещества в исходном состоянии:

$$\mu(T_0, P_0) = \bar{H}(T_0, P_0) - T_0\bar{S}(T_0, P_0).$$

При исследовании химических систем выбор исходного состояния в качестве начала отсчета исключительно важен, и этот вопрос будет рассмотрен более детально в следующих разделах.

1.7. Самостоятельные упражнения

1. Убедиться в справедливости выражений

$$\frac{\partial(U, V)}{\partial(X, Y)} = \frac{\partial(U, V)}{\partial(L, M)} \frac{\partial(L, M)}{\partial(X, Y)},$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_Y = \frac{\partial(U, Y)}{\partial(X, Y)}, \quad \frac{\partial(U, V)}{\partial(X, Y)} = 1 / \frac{\partial(X, Y)}{\partial(U, V)}.$$

2. Найти $(\partial G / \partial A)_H$.

3. Выразить через экспериментально наблюдаемые величины $(\partial^2 S / \partial U^2)_V$, $(\partial^2 S / \partial U \partial V)$, $(\partial^2 S / \partial V^2)_U$.

4. Для энтальпии стандартными переменными являются S и P . Считая $C_P = \text{const}$, найти в явном виде выражение $H = H(S, P)$ для идеального газа.

5. Для идеального газа, теплоемкость которого не зависит от температуры, получить выражения для U , H , A , G и S .

6. Показать, что

$$(\partial T / \partial P)_S = (T / C_P) (\partial V / \partial T)_P.$$

7. Проанализировать качественное поведение зависимостей $U(S, V)$, $H(S, P)$, $A(T, V)$ и $G(T, P)$ при постоянном значении одной из двух стандартных переменных.

8. Термодинамическая величина Φ может зависеть от любой пары переменных из набора: P, V и T . Обозначим переменные P, V и T через X, Y и Z в любом порядке. Установить связь между производными $(\partial \Phi / \partial X)_Y$ и $(\partial \Phi / \partial X)_Z$. Результат применить к производным $(\partial H / \partial T)_P$ и $(\partial H / \partial T)_V$.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

2.1. Химическая переменная

В системах, где протекают химические реакции, важной величиной является глубина протекания каждой из реакций. Для характеристики глубины протекания реакции вводят специальный параметр, который называется **химическая переменная** (переменная де Донде). Для ее определения рассмотрим сначала систему, в которой происходит только одна химическая реакция:

$$\sum_i \nu_i A_i = 0,$$

где A_i — химическая формула i -го компонента; ν_i — его стехиометрический коэффициент.

При такой записи химических уравнений значения стехиометрических коэффициентов положительны у продуктов реакции и отрицательны у исходных веществ.

Из стехиометрического уравнения химической реакции следует, что изменения количеств всех веществ, принимающих участие в реакции, связаны друг с другом. (Под словами «количество вещества» здесь и далее будем понимать число молей этого вещества.) Действительно, пусть количество вещества A_k в результате протекания реакции на некоторую глубину изменилось на $\Delta n(A_k)$. Тогда изменение количества любого, например i -го, вещества произойдет на величину $\Delta n(A_i)$, равную

$$\Delta n(A_i) = \Delta n(A_k) \nu_i / \nu_k .$$

Из этого уравнения видно, что

$$\Delta n(A_i) / \nu_i = \Delta n(A_k) / \nu_k .$$

Следовательно, отношение изменения количества любого вещества, участвующего в реакции, к стехиометрическому коэффициенту этого же вещества в уравнении реакции не зависит от природы вещества, а характеризует только глубину протекания реакции и называется **химической переменной** ξ :

$$\xi = \Delta n(A_i) / \nu_i . \tag{2.1}$$

Размерность величины ξ — моль. Для описания состояния системы обычно полагают, что величина ξ в начальном состоянии равна нулю. В дальнейшем величина ξ может принимать как по-

ложительные значения, если реакция протекает в прямом направлении, так и отрицательные, если реакция идет в обратном направлении. Если изменение ξ равно единице, то это означает, что количество актов реакции равно числу Авогадро. Масштаб изменения величины ξ определяется количеством веществ в системе в исходном состоянии. Из (2.1) легко получить выражения для количества любого вещества в системе в любой момент времени. Действительно, учитывая, что

$$\Delta n(A_i) = \Delta n_i = n_i - n_{i0},$$

где n_i — количество i -го вещества при протекании процесса на некоторую глубину, а n_{i0} — количество i -го вещества в начальном состоянии,

получаем

$$n_i = n_{i0} + \xi v_i. \quad (2.2)$$

Наряду с (2.2) очень часто будет использоваться и дифференциальное уравнение

$$dn_i = v_i d\xi. \quad (2.3)$$

Если в системе протекает несколько (R) химических линейно независимых реакций,

$$\sum_i v_{ij} A_i = 0, \quad i = 1, 2, \dots, K, \quad j = 1, 2, \dots, R$$

(где i — номер компонента; j — номер реакции; v_{ij} — стехиометрический коэффициент при i -м компоненте в химическом уравнении j -й реакции), то глубину протекания каждой из них можно охарактеризовать своим значением ξ_j . Изменение количества i -го реагента по аналогии с (2.3) можно записать так:

$$dn_i = \sum_j v_{ij} d\xi_j. \quad (2.4)$$

Интегрируя (2.4), получаем выражение для количества i -го компонента в системе:

$$n_i = n_{i0} + \sum_j v_{ij} \xi_j. \quad (2.5)$$

Формула (2.5) очень удобна при термодинамических расчетах сложных систем со многими реакциями. С ее помощью легко учитывать, что один и тот же компонент в одних реакциях может быть исходным веществом, а в других — конечным.

2.2. Стандартные состояния. Стандартные условия

В системах с химическими процессами основной причиной изменения термодинамических параметров являются химические реакции. Поскольку химические превращения весьма разнообразны, возникает проблема выбора начала отсчета энергетических величин, например термодинамических потенциалов. С этой целью в термодинамике широко применяют такие понятия, как **стандартные состояния** и **стандартные условия**. Рассчитывая различные величины, например изменение энтальпии в реакции, далее можно находить параметры исследуемых процессов в конкретных условиях.

Учитывая, что в химических реакциях элементы друг в друга не превращаются, в качестве нуля отсчета берут совокупность всех химических элементов в виде простых веществ, находящихся в наиболее устойчивых формах при 25°C. Например, углерод берут в виде графита, бром — в виде жидкости. Исключения сделаны для фосфора и олова: для фосфора принимают за базисное вещество белый фосфор (соединение P_4), а для олова — белое олово (β -олово), так как эти вещества более доступны. Эта выбранная **совокупность простых веществ образует базис** для проведения термодинамических расчетов, а каждое простое вещество, входящее в базис, является **базисным** веществом.

Для выполнения термодинамических расчетов используют параметры вещества в **стандартном состоянии**.

Стандартное состояние выбрано в соответствии с рекомендацией ИЮПАК следующим образом:

1) температура вещества в стандартном состоянии равна температуре системы:

$$T = T(\text{системы});$$

2) давление над веществом или давление газообразного вещества в стандартном состоянии (P_0) равно 1 бар:

$$P = P_0 = 1 \text{ бар}$$

(1 бар = 10^5 Па). (Паскали рекомендованы для использования ИЮПАК с 1982 г.) Ранее в качестве стандартного состояния использовалась одна атмосфера (1 атм = 101325 Па). Несмотря на то что различия в единицах невелики, рекомендуется обращать внимание на единицы измерения давления.

3. Для газообразных веществ в качестве стандартного состояния выбирают гипотетическое состояние в виде идеальных газов. Причины, побудившие к такому выбору, будут обсуждены ниже при рассмотрении свойств неидеальных газов.

4. Для жидких и твердых веществ берут реальные состояния при $P_0 = 1$ бар и температуре T . (Иногда в рассмотрение вводят и вещества в гипотетических состояниях — например, воду в виде газа при давлении 1 бар при температуре ниже 100°C или в виде льда при 25°C .)

Термодинамические величины, характеризующие вещества в стандартном состоянии, будем называть **стандартными**, а для их обозначения использовать верхний индекс «градус», например $\Delta H^\circ(T)$.

Необходимо отметить, что на практике иногда применяют и другие стандартные состояния, если это представляется более удобным. Для твердых и жидких веществ часто используют представление о стандартном состоянии при иных давлениях, а не $P_0 = 1$ бар. Для обозначения стандартных величин, относящихся к этим стандартным условиям, будем использовать индекс “звездочка”, например ΔH^* .

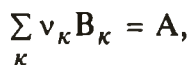
Для смесей и растворов часто в качестве стандартного выбирают состояние идеальной смеси или раствора с концентрацией вещества, равной единице (молярности или моляльности).

Иногда в качестве стандартных состояний выбирают состояния с $T = T(\text{системы})$ и $V = V_0 = 1$ л.

Для проведения термодинамических расчетов необходимо располагать информацией о термодинамических параметрах каждого вещества при любой температуре. Чтобы пользоваться такой информацией, целесообразно задаться некоторым значением температуры T_0 , которое следует принять за начало отсчета. В качестве T_0 используют $298,15$ К (25°C). Для сокращения записи вместо значения $298,15$ К часто пишут просто 298 К или T_0 . Говорят, что вещества в стандартном состоянии при температуре T_0 находятся в **стандартных условиях**.

2.3. Стандартные термодинамические величины образования веществ

Под стандартной энтальпией $\Delta_f H^\circ(A, T)$ и энергией Гиббса $\Delta_f G^\circ(A, T)$ образования вещества A обычно понимают изменение энтальпии и энергии Гиббса в реакции



где B_{κ} — базисные вещества.

Индекс f происходит от английского слова *formation*. Он используется для обозначения реакции образования вещества из **простых базисных веществ**. Если вещества B_{κ} и A находятся в стандартных условиях, то говорят о стандартной энтальпии, стандартной энтропии и стандартной энергии Гиббса образования при стандартных условиях:

$$\Delta_f H^\circ(A, T_0), \Delta_f S^\circ(A, T_0), \Delta_f G^\circ(A, T_0).$$

Для энтропии обычно используют абсолютные значения $S^\circ(A, T_0)$. Это связано с тем, что для большинства веществ при абсолютном нуле величина энтропии в кристаллическом состоянии равна нулю. Если известна зависимость теплоемкости от температуры, можно рассчитать абсолютную величину энтропии при любой температуре. В справочниках приводится значение энтропии при стандартных условиях с обозначением S_{298}° .

Для термодинамических потенциалов невозможно ввести абсолютные значения, так как для энергии не существует абсолютного нуля отсчета. Можно говорить только об изменениях этих функций. Именно поэтому в химической термодинамике используют символ Δ перед обозначениями энергетических величин.

Для базисных веществ в любых стандартных состояниях принимают $\Delta_f H^\circ(T) = 0$ кДж/моль и $\Delta_f G^\circ(T) = 0$ кДж/моль. Но при проведении термодинамических расчетов крайне неудобно использовать стандартные состояния при любой температуре. Поэтому обычно расчет термодинамических параметров при любых температурах основывается на использовании стандартных состояний при стандартных условиях, для которых также полагают $\Delta_f H^\circ(298) = 0$ кДж/моль и $\Delta_f G^\circ(298) = 0$ кДж/моль. В таблицах обычно приводятся значения стандартных энтальпий образования соединений из простых базисных веществ при стандартных условиях с обозначениями $\Delta_f H_{298}^\circ$ в расчете на один моль образованного вещества А.

Для расчета значений термодинамических параметров при температуре, отличной от 298 К, в справочниках приводится информация о теплоемкостях различных веществ при различных температурах при стандартном давлении $P_0 = 1$ атм. В этом случае, например, стандартное значение энтальпии образования вещества А из простых веществ при температуре T можно рассчитать, учитывая зависимость энтальпии в стандартном состоянии от температуры в соответствии с уравнением (1.25), по формуле

$$\Delta_f H^\circ(A, T) = \Delta_f H^\circ(A, T_0) + \int_{T_0}^T \left[C_P^\circ(A, T') + \sum_{\kappa} \nu_{\kappa} C_P^\circ(B_{\kappa}, T') \right] dT' \quad (\nu_{\kappa} < 0).$$

Обычно последнее выражение для краткости записывают так:

$$\Delta_f H^\circ(A, T) = \Delta_f H^\circ(A, T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_f C_P^\circ(T') dT', \quad (2.6)$$

где

$$\Delta_f C_P^\circ(T) = C_P^\circ(A, T) + \sum_{\kappa} \nu_{\kappa} C_P^\circ(B_{\kappa}, T') \quad (\nu_{\kappa} < 0). \quad (2.7)$$

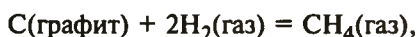
Величина $\Delta_f C_P^\circ(T)$ называется **изменением стандартной теплоемкости** в реакции образования вещества А.

При выполнении расчетов необходимо помнить, что величины $\Delta_f H^\circ(A, T_0)$ приводятся в справочниках в единицах кДж/моль, а теплоемкости — в Дж/(моль · К). Эмпирические формулы зависимости теплоемкости от температуры обычно представляют в виде

$$C_P^\circ(T) = a + bT + c'/T^2 + cT^2. \quad (2.8)$$

Коэффициенты a , b , c и c' приводятся в справочниках.

В качестве примера рассчитаем стандартную энтальпию образования метана при 500 К:



$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(CH_4, 500) &= \Delta_f H^\circ(CH_4, 298) + \int_{298}^{500} (\Delta_f a + \Delta_f bT + \Delta_f c'/T^2 + \Delta_f cT^2) dT = \\ &= -74850 + \int_{298}^{500} (-57,1 + 63,37 \cdot 10^{-3}T + 7,54 \cdot 10^5/T^2 - 17,43 \cdot 10^{-6}T^2) dT = \\ &= -80820 \text{ Дж/моль.} \end{aligned}$$

Величину $\Delta_f G^\circ(A, T)$ можно рассчитать аналогичным образом, интегрируя уравнение

$$\Delta_f G^\circ(T) = \Delta_f G^\circ(A, T) + \int_{T_0}^T \frac{\partial[\Delta_f G^\circ(A, T)]}{\partial T} dT, \quad (2.9)$$

но можно поступить и проще, записав

$$\Delta_f G^\circ(A, T) = \Delta_f H^\circ(A, T) - T\Delta_f S^\circ(A, T). \quad (2.10)$$

Для вычисления $\Delta_f S^\circ(T)$ воспользуемся уравнением, аналогичным (1.25):

$$(\partial[\Delta_f S^\circ(T)]/\partial T)_P = \Delta_f C_P^\circ(T)/T. \quad (2.11)$$

Интегрируя (2.11), находим

$$\Delta_f S^\circ(A, T) = \Delta_f S^\circ(A, T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_f C_P^\circ(T')/T' dT', \quad (2.12)$$

где

$$\Delta_f S^\circ(A, T_0) = S^\circ(A, T_0) + \sum_{\kappa} \nu_{\kappa} S^\circ(B_{\kappa}, T_0) \quad (\nu_{\kappa} < 0). \quad (2.13)$$

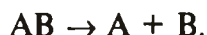
Подставляя (2.12) и (2.6) в (2.10), имеем

$$\Delta_f G^\circ(A, T) = \Delta_f H^\circ(A, T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_f C_P^\circ(T') dT' - T[\Delta_f S^\circ(A, T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_f C_P^\circ(T')/T' dT'] \quad (2.14)$$

Заметим, что из уравнения (2.10) сразу следует, что энергия Гиббса образования простых базисных веществ в любых стандартных состояниях равна нулю, так как равна нулю величина $\Delta_f S^\circ(B_{\kappa}, T)$, а величина $\Delta_f H^\circ(B_{\kappa}, T)$ равна нулю по определению. Это утверждение распространяется и на стандартные условия: $\Delta_f G^\circ(B_{\kappa}, T_0) = 0$.

2.4. Энергия связи

Наряду с тепловыми эффектами в термохимии часто используют понятие энергии связи. **Энергия связи** — это минимальная энергия, необходимая для удаления двух фрагментов (А и В) молекулы АВ на бесконечно большое расстояние друг от друга при температуре абсолютного нуля:



Эту величину часто обозначают D_0 (рис. 2.1). Заметим, что энергия связи D_0 всегда положительна. Величина D_0 представляет собой изменение внутренней энергии ΔU_V в предположении, что исследуемая система является идеальным газом:

$$D_0 = \Delta U(V = \text{const}, T = 0, \text{идеальный газ}).$$

В качестве приближенного значения энергии связи можно использовать величину D_{298} , равную изменению внутренней энергии при 298,15 К в реакции диссоциации:

$$D_{298} = \Delta U_{298} = \Delta H^\circ_{298} - RT_0. \quad (2.15)$$

Можно уточнить значение энергии связи, если экстраполировать ее к температуре абсолютного нуля с учетом зависимостей теплоемкостей обоих фрагментов и исходной молекулы от температуры:

$$D_0 = D_{298} + \int_{T_0}^{T=0} [C_V(A, T) + C_V(B, T) - C_V(AB, T)] dT \quad (2.16)$$

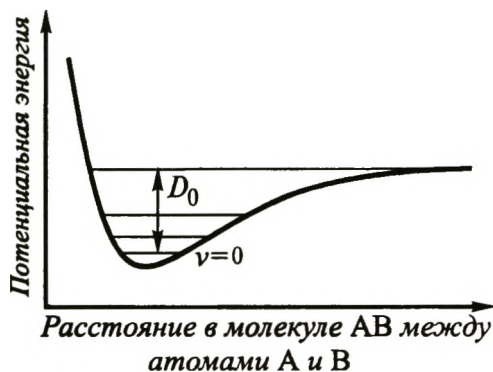
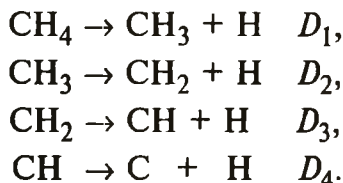


Рис. 2.1. Кривая потенциальной энергии молекулы

В некоторых случаях используют понятие средней энергии связи. Например, в молекуле метана можно разорвать последовательно все четыре С—Н-связи:



Значения $D_1 - D_4$ отличаются друг от друга. Если их усреднить, то можно найти среднее значение энергии связи в метане:

$$D_{\text{ср}} = (D_1 + D_2 + D_3 + D_4)/4.$$

Аналогично можно найти средние значения энергий других химических связей и использовать их в приближенных расчетах. Большинство значений энергий ковалентных связей лежит в интервале 200—400 кДж/моль:

Молекула.....	H_2	F_2	HCl	Cl_2	HI
D_0 , кДж/моль.....	432,2	154,8	427,8	239,2	294,6

2.5. Закон Гесса

Энтальпии образования веществ, энергии связей и др. можно рассчитывать, измеряя тепловые эффекты химических реакций.

В общем случае теплота процесса будет зависеть от пути перехода системы в конечное состояние. Поэтому на практике используют такие условия, когда величина δQ является полным дифференциалом. Как было видно из предыдущего (см. разд. 1.2), δQ является полным дифференциалом при условиях $V = \text{const}$ или $P = \text{const}$:

$$dQ_V = dU, \quad dQ_P = dH.$$

Следовательно, тепловой эффект химической реакции при $V = \text{const}$ или $P = \text{const}$ не зависит от пути реакции и определяется только природой и количеством начальных и конечных веществ, что и представляет собой формулировку закона Гесса (1836 г.). Отметим, что в указанных условиях соответствующие теплоемкости также не зависят от пути и составляют

$$C_V = \frac{dQ_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad C_P = \frac{dQ_P}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P.$$

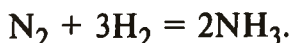
При проведении процесса в условиях $V = \text{const}$ или $P = \text{const}$ подразумевается, что температура системы в конце процесса такая же, как и в начале, т. е. для выполнения закона Гесса необходимо еще одно условие: $T = \text{const}$.

Тогда изменение теплоты происходит благодаря изменению химической переменной, т. е. количеств отдельных веществ, участвующих в реакции. Поэтому важное значение представляет информация о дифференциальных свойствах термодинамических параметров системы (Φ) в отношении изменения химической переменной, а именно величины $\partial\Phi/\partial\xi$. Применительно к рассматриваемому случаю — $(\partial U/\partial\xi)_{T,V}$ или $(\partial H/\partial\xi)_{T,P}$.

Итак, под величинами, характеризующими изменение теплоты в химических процессах, Q_V или Q_P , и имеющими размерность кДж/моль, следует понимать величины $(\partial U/\partial\xi)_{T,V}$ и $(\partial H/\partial\xi)_{T,P}$ соответственно.

При рассмотрении химических процессов обычно имеют дело с изменением энтальпии. Для величины $(\partial H/\partial\xi)_{T,P}$ обычно используют обозначение $\Delta_r H(T,P)$ (или просто $\Delta_r H$). Нижний индекс r указывает, что данное изменение энтальпии связано с протеканием реакции. Очень часто при расчетах величин типа $\Delta_r H(T,P)$ полагают $d\xi$ равной 1 моль, но при этом считают, что система настолько велика, что превращение одного моля не изменяет термодинамических параметров системы. Этот прием эквивалентен вычислению производной. Для стандартных величин используется обозначение $\Delta_r H^\circ(T, P_0) = \Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ$.

В качестве конкретного примера рассмотрим реакцию синтеза аммиака



Предположим, что в реакции количество водорода уменьшается на 1 моль. Тогда изменение количества азота и аммиака равно $-1/3$ моль и $+2/3$ моль соответственно. Величина химической переменной $\xi = 1/3$ моль. Используя табличные данные, находим, что $\Delta_r H_{298}^\circ$ равна $-91,88$ кДж/моль. Это означает, что изменение $\Delta_r H_{298}^\circ$ на $-91,88$ кДж происходит при изменении химической переменной

на 1 моль. В рассматриваемой конкретной ситуации изменение энтальпии составляет $-91,88 \text{ кДж/моль} \cdot 1/3 \text{ моль} = -30,63 \text{ кДж}$.

Если записать уравнение реакции с дробными стехиометрическими коэффициентами:



то $\Delta_r H_{298}^\circ = -45,94 \text{ кДж/моль}$. Но изменение химической переменной при том же изменении состава будет равно теперь $2/3$ моль. Поэтому реальное изменение энтальпии будет иметь то же значение: $-45,94 \text{ кДж/моль} \cdot 2/3 \text{ моль} = -30,63 \text{ кДж}$.

Следовательно, изменение термодинамических функций состояния определяется только изменением реального количества (числа молей) реагентов.

Установим связь между величинами Q_V и Q_P для реакции, протекающей при постоянном объеме или при постоянном давлении. При постоянном давлении изменение энтальпии определяется выражением

$$dH_P = dU_P + d(PV)_P = dU_P + PdV_P.$$

Если в реакции участвуют газы, близкие к идеальным, то можно принять, что

$$dU_P \approx dU_V.$$

В химической реакции с участием идеальных газов изменение dV_P связано только с изменением числа молей газообразных веществ. Так как реакция происходит при постоянной температуре, то с помощью уравнения состояния идеальных газов можно написать

$$d(PV)_P = d(nRT) = dnRT.$$

Таким образом, получаем

$$\begin{aligned} dH &\approx dU + dnRT, \\ dQ_P &\approx dQ_V + dnRT. \end{aligned}$$

В общем случае при протекании химической реакции на малую глубину в пересчете на один моль превращения имеем

$$\Delta_r H \approx \Delta_r U + \Delta_r nRT, \quad Q_P \approx Q_V + \Delta_r nRT,$$

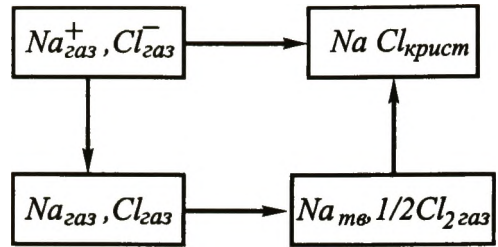
где $\Delta_r n$ — стандартное изменение числа молей всех газообразных веществ, участвующих в реакции. Оно равно сумме стехиометрических коэффициентов реакции при газообразных веществах:

$$\Delta_r n = \sum_{i, \text{газ}} \nu_i = \Delta \nu_{\text{газ}}.$$

Точное уравнение, связывающее Q_P и Q_V , имеет вид

$$Q_P = Q_V + [(\partial \Delta_r U / \partial V)_T + P] \Delta_r V. \quad (2.17)$$

Рис. 2.2. Цикл Борна—Габера



Закон Гесса играет важную роль при анализе путей химических превращений и является основным законом термохимии. С его помощью можно рассчитать теплоты процессов, проводя их разными путями и используя даже гипотетические состояния или вещества.

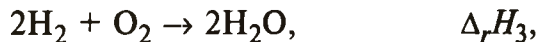
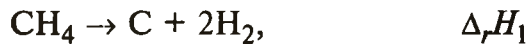
Отметим, что в термохимии под теплотой процесса часто понимают не изменение энтальпии (функции состояния), а величину тепловыделения Q , которая имеет знак, противоположный знаку изменения энтальпии. Например, теплота сгорания положительна, в то время как изменение энтальпии в процессе сгорания отрицательно. Таким же образом дело обстоит и с теплотой адсорбции.

Рассмотрим в качестве иллюстрации пример применимости закона Гесса окисление метана до CO_2 и H_2O :



где $\Delta_r H$ — изменение энтальпии в этой реакции.

Такие же конечные продукты можно получить и другим путем:



что в сумме соответствует процессу окисления метана. В обоих случаях изменение энтальпии одинаково:

$$\Delta_r H = \Delta_r H_1 + \Delta_r H_2 + \Delta_r H_3.$$

В качестве другого примера применения закона Гесса рассмотрим энтальпию образования кристаллической решетки NaCl — $\Delta H(\text{NaCl}_{\text{крист}})$ из свободных газофазных ионов (энергии кристаллической решетки).

На рис. 2.2 приведена схема расчета энергии кристаллической решетки на основе экспериментально определяемых величин (цикл Борна — Габера):

$$\begin{aligned} \Delta H(\text{NaCl}_{\text{крист}}) = & \Delta H(\text{ионизации } \text{Cl}_{\text{газ}}^-) - \Delta H(\text{ионизации } \text{Na}_{\text{газ}}) - \\ & - \Delta H(\text{испарения } \text{Na}_{\text{ТВ}}) - \frac{1}{2} \Delta H(\text{диссоциации } \text{Cl}_{2,\text{газ}}) + \\ & + \Delta_f H^\circ(\text{NaCl}_{\text{крист}}). \end{aligned}$$

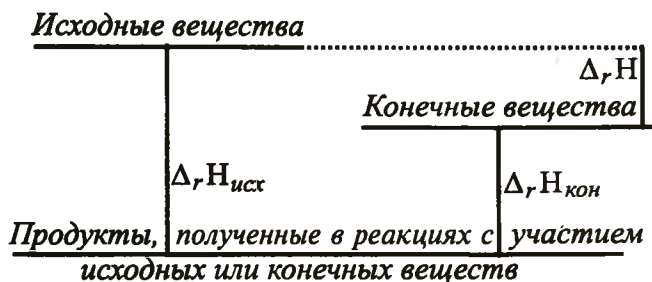


Рис. 2.3. К расчету тепловых эффектов по закону Гесса

Закон Гесса можно использовать для расчета энтальпий самых разнообразных реакций, исходя из следующих соображений:

1) количество любого из элементов, входящих в структуры химических соединений, сохраняется в ходе реакции;

2) тепловой эффект реакции можно рассчитать, если провести мысленно реакции с начальными и конечными веществами до одних и тех же продуктов (рис. 2.3).

В соответствии с приведенным правилом знаков из этой схемы следует, что

$$\Delta_r H = \Delta_r H_{кон} - \Delta_r H_{нач}$$

Если продукты, полученные в реакциях с участием начальных или конечных веществ, являются

а) простыми веществами, то величины $\Delta_r H_{нач}$ и $\Delta_r H_{кон}$ представляют собой теплоты образования;

б) продуктами сгорания, то величины $\Delta_r H_{нач}$ и $\Delta_r H_{кон}$ представляют собой энтальпии сгорания;

в) атомами, то величины $\Delta_r H_{нач}$ и $\Delta_r H_{кон}$ представляют собой энергии связей с обратным знаком;

г) растворенными молекулами или ионами в растворах, то величины $\Delta_r H_{нач}$ и $\Delta_r H_{кон}$ представляют собой теплоты растворения.

Располагая информацией о значениях стандартных энтальпий образования (сгорания, растворения и т. д.) отдельных веществ, можно рассчитывать изменение энтальпии $\Delta_r H^\circ$ в самых разнообразных реакциях:

$$\sum_i \nu_i A_i = 0,$$

и

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ(A_i, T) \quad (2.18)$$

или

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_r C_p^\circ(T') dT', \quad (2.19)$$

где

$$\Delta_r H^\circ(T_0) = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ(A_i, T_0), \quad (2.20)$$

$$\Delta_r C_p^\circ(T) = \sum_i \nu_i C_p^\circ(A_i, T). \quad (2.21)$$

Напомним, что в выражениях типа (2.18) — (2.21) коэффициенты ν_i положительны для продуктов реакции и отрицательны для исходных веществ.

Глава 3

ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

3.1. Полезная работа химической реакции

Если в закрытой или изолированной системе химическая реакция протекает самопроизвольно, то процесс носит необратимый характер. Для того чтобы реакция стала обратимой, необходимо систему, в которой она протекает, **снабдить специальным устройством**, позволяющим получать обратимую работу благодаря протеканию реакции, которую в дальнейшем можно было бы использовать для проведения процесса в обратном направлении. Как было отмечено в гл.1, полная работа системы δW складывается из работы расширения PdV и полезной работы $\delta W'$:

$$\delta W = PdV + \delta W'. \quad (3.1)$$

В качестве полезной работы в химических системах чаще всего выступает электрическая работа.

С учетом уравнения (3.1) формулировку первого начала термодинамики представим в виде

$$\delta Q = dU + PdV + \delta W'. \quad (3.2)$$

Для описания необратимых процессов необходимо обратиться к общей формулировке второго начала термодинамики в форме

$$dS \geq \delta Q/T. \quad (3.3)$$

Формулу (3.3) можно представить в виде равенства, используя формальное дополнительное слагаемое

$$dS = \delta Q/T + \delta Q'/T, \quad (3.4)$$

где величина $\delta Q' \geq 0$ представляет собой некоторую фиктивную теплоту. Эту теплоту Клаузиус назвал **некомпенсированной тепло-**

той. Заметим, что в случае обратимых процессов величина $\delta Q'$ обращается в нуль.

Таким образом, изменение энтропии связано как с получением теплоты извне ($d_e S = \delta Q/T$), так и с протеканием в системе необратимых процессов внутри системы ($d_i S = \delta Q'/T$):

$$dS = d_e S + d_i S.$$

Ясно, что всегда

$$d_i S > 0.$$

Выразим теперь величину δQ из уравнения (3.4) и подставим ее в уравнение (3.2). Получим

$$TdS - \delta Q' = dU + PdV + \delta W'. \quad (3.5)$$

Используя уравнение (3.5), найдем дифференциалы для всех термодинамических потенциалов:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV - \delta Q' - \delta W', \\ dH &= TdS + VdP - \delta Q' - \delta W', \\ dA &= -SdT - PdV - \delta Q' - \delta W', \\ dG &= -SdT + VdP - \delta Q' - \delta W'. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Уравнения (3.6) позволяют описать термодинамику всех необратимых процессов в закрытых системах.

В частности, из уравнений (3.6) можно получить ряд очень важных следствий.

1. Полезная работа обратимого процесса $\delta W'$ всегда больше полезной работы необратимого процесса. Для полезной работы в обратимом процессе иногда используют термин **максимальная полезная работа** и обозначают $W'_{\text{макс}}$.

2. Полезная работа обратимого процесса, протекающего при постоянных значениях стандартных переменных, равна изменению соответствующего термодинамического потенциала, взятого с обратным знаком:

$$\begin{aligned} dW'_{\text{макс}} &= -(dU)_{S,V}, & dW'_{\text{макс}} &= -(dH)_{S,P}, \\ dW'_{\text{макс}} &= -(dA)_{T,V}, & dW'_{\text{макс}} &= -(dG)_{T,P}. \end{aligned} \quad (3.7)$$

3. Для необратимого процесса, протекающего при постоянных значениях стандартных переменных, сумма полезной работы и некомпенсированной теплоты определяется только изменением термодинамического потенциала, взятым с обратным знаком:

$$\begin{aligned} \delta W' + \delta Q' &= -(dU)_{S,V}, & \delta W' + \delta Q' &= -(dH)_{S,P}, \\ \delta W' + \delta Q' &= -(dA)_{T,V}, & \delta W' + \delta Q' &= -(dG)_{T,P}. \end{aligned}$$

Из этих уравнений видно, что если система не совершает полезной работы, то изменение термодинамических потенциалов при постоянных значениях стандартных переменных равно некомпенсированной теплоте.

4. Полная работа обратимого процесса в изотермических условиях определяется изменением энергии Гельмгольца, взятым с обратным знаком:

$$PdV + dW'_{\text{макс}} = -(dA)_T. \quad (3.8)$$

3.2. Направление самопроизвольного химического процесса в изолированной и закрытой системах. Условия равновесия

Рассмотрим вопрос о направлении самопроизвольных процессов в системах, в которых не производится полезная работа.

Как было показано в гл.1, в случае протекания самопроизвольных процессов в изолированной системе энтропия системы всегда возрастает. Поскольку в равновесном состоянии изменение энтропии прекращается, **в состоянии равновесия энтропия в изолированной системе достигает максимального значения:**

$$S = S_{\text{макс}}.$$

Таким образом, возрастание энтропии может служить критерием для определения направления протекания необратимых химических процессов в изолированных системах.

При решении конкретных задач по расчету равновесного химического состава изолированных систем поступают следующим образом. Сначала делают предположение о направлении протекания возможного химического процесса, потом определяют интервал изменения химической переменной, затем этот интервал разбивают на некоторое число малых частей. Для каждой точки разбиения последовательно проводят расчет энтропии. С этой целью для каждой точки рассчитывают температуру и давление в системе при условии, что процесс происходит при $U = \text{const}$ и $V = \text{const}$. Далее анализируют зависимость энтропии системы от химической переменной. Если эта зависимость носит возрастающий характер, то процесс может пойти в рассматриваемом направлении. Равновесное состояние системы определяется положением максимума энтропии.

Химические процессы в изолированных системах изучают достаточно редко. На практике чаще имеют дело с закрытыми системами. При этом для решения вопроса о направлении протекания процесса используют термодинамические потенциалы: достаточно выяснить, положительным или отрицательным является приращение термодинамического потенциала при постоянных значениях

соответствующей (данному потенциалу) пары стандартных переменных. Покажем это на примере.

Полагая в (3.6) величину $\delta W'$ равной нулю, находим:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV - \delta Q', & dA &= -SdT - PdV - \delta Q', \\ dH &= TdS + VdP - \delta Q', & dG &= -SdT + VdP - \delta Q'. \end{aligned}$$

При постоянных значениях соответствующих пар стандартных переменных имеем:

$$\begin{aligned} (dU)_{S,V} &= -\delta Q' \leq 0, & (dH)_{S,P} &= -\delta Q' \leq 0, \\ (dA)_{T,V} &= -\delta Q' \leq 0, & (dG)_{T,P} &= -\delta Q' \leq 0. \end{aligned}$$

Таким образом, протекание самопроизвольного процесса в закрытых системах при постоянных значениях стандартных переменных сопровождается уменьшением значений соответствующих термодинамических потенциалов. Однако уменьшение термодинамического потенциала является не причиной самопроизвольного процесса, а его следствием.

Если система в результате протекания процесса при постоянных значениях той или иной пары стандартных переменных достигает состояния равновесия, изменение соответствующего термодинамического потенциала прекращается:

$$(dU)_{S,V} = 0, \quad (dH)_{S,P} = 0, \quad (dA)_{T,V} = 0, \quad (dG)_{T,P} = 0, \quad (3.9)$$

и величина термодинамического потенциала достигает минимального значения:

$$U = U_{\min}, \quad H = H_{\min}, \quad A = A_{\min}, \quad G = G_{\min}. \quad (3.10)$$

Наиболее часто, чтобы определить направление процесса в закрытых системах, используют энергию Гиббса, так как этот потенциал зависит от температуры и давления, которые являются интенсивными переменными и наиболее просто контролируются в эксперименте.

Рассмотрим в качестве примера реакцию $\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$. Будем считать, что реакционная система погружена в термостат большой емкости, так что его температура практически остается постоянной при всех превращениях в системе. Примем, что реакция протекает при 1000 К при общем постоянном давлении P , равном 3 бар. В качестве начального состояния возьмем смесь всех трех веществ с очень большим числом молей при парциальном значении давления каждого из компонентов 1 бар.

Пусть в результате протекания реакции в системе образуется 1 моль газообразной воды. Используя табличные данные, можно

рассчитать, что при таком превращении изменение S , H и G реакционной системы (без термостата) будет равно

$$\Delta S = -55,146 \text{ Дж/К}, \quad \Delta H = -247915 \text{ Дж}, \quad \Delta G = -192769 \text{ Дж}.$$

Из значения ΔG следует, что реакция пойдет в сторону образования воды.

В системах с химическими реакциями изменяются количества веществ, участвующих в реакциях. Для простоты изложения ограничимся рассмотрением системы с одной химической реакцией. Эти изменения удобно описывать с помощью одной химической переменной ξ , так как изменения количеств веществ связаны между собой. Величины термодинамических потенциалов U , H , A и G будут теперь зависеть не только от своих стандартных переменных, но и от переменной ξ . Начальные количества реагентов (n_{i0}) будут играть при этом роль параметров. Тогда

$$U = U(S, V, \xi), \quad H = H(S, P, \xi), \quad A = A(T, V, \xi), \quad G = G(T, P, \xi),$$

и

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV + (\partial U/\partial \xi)_{S,V} d\xi, & dH &= TdS + VdP + (\partial H/\partial \xi)_{S,P} d\xi, \\ dA &= -SdT - PdV + (\partial A/\partial \xi)_{T,V} d\xi, & dG &= -SdT + VdP + (\partial G/\partial \xi)_{T,P} d\xi. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Теперь имеем

$$S = -(\partial G/\partial T)_{P,\xi}, \quad V = (\partial G/\partial P)_{T,\xi}.$$

Из уравнений (3.11) легко видеть, что все производные от термодинамических потенциалов по химической переменной при постоянных значениях стандартных переменных равны между собой:

$$(\partial U/\partial \xi)_{S,V} = (\partial H/\partial \xi)_{S,P} = (\partial A/\partial \xi)_{T,V} = (\partial G/\partial \xi)_{T,P}. \quad (3.12)$$

Действительно, добавляя, например, к первому уравнению в (3.11) члены VdP и $-VdP$, после простых преобразований получаем

$$dH = TdS + VdP + (\partial U/\partial \xi)_{S,V} d\xi. \quad (3.13)$$

Сравнивая полученное уравнение со вторым уравнением в системе (3.11), получаем первое соотношение в (3.12). Аналогичным образом можно получить остальные равенства.

Заметим, что соотношения (3.6), (3.12) и (3.13) позволяют получить выражения для вычисления полезной работы в обратимом процессе:

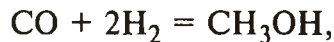
$$\frac{\partial W'_{\text{макс}}}{\partial \xi} = -\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{S,V} = -\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{S,P} = -\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P}. \quad (3.14)$$

Из (3.11) следует, что если процесс проводится при постоянных значениях стандартных переменных, то

$$\begin{aligned} (dU)_{S,V} &= (\partial U/\partial \xi)_{S,V} d\xi, & (dH)_{S,P} &= (\partial H/\partial \xi)_{S,P} d\xi, \\ (dA)_{T,V} &= (\partial A/\partial \xi)_{T,V} d\xi, & (dG)_{S,P} &= (\partial G/\partial \xi)_{T,P} d\xi. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Из последних соотношений видно, что именно химическая переменная ξ является той координатой, вдоль которой происходит изменение термодинамического потенциала при постоянных значениях соответствующих стандартных переменных. Минимум термодинамического потенциала соответствует равновесному значению ξ .

Если система находится в равновесии, то, не зная ее предыстории, нельзя сказать, какие конкретные пары стандартных переменных были постоянными при достижении равновесия. Поведение системы вблизи равновесия можно исследовать с помощью любой пары стандартных переменных. Тогда любой термодинамический потенциал будет в равновесии достигать минимума, если химическая переменная будет меняться вблизи равновесного значения при постоянных значениях соответствующих пар стандартных переменных. Например, система, в которой происходит химическая реакция



при постоянных значениях $T = 500 \text{ K}$ и $P = 20 \text{ бар}$ достигает равновесного состояния. Энергия Гиббса, как это показано на рис. 3.1, *a*, имеет минимум, а энергия Гельмгольца — нет. Ситуация коренным образом изменяется, если проанализировать поведение энергии Гельмгольца в зависимости от ξ , взяв в качестве постоянных параметров равновесные значения температуры и объем $V = 9,809 \text{ л}$. Тогда, в соответствии с рисунком, энергия Гельмгольца в равновесии имеет минимум (рис. 3.1, *б*), а энергия Гиббса — нет. Таким образом, **все термодинамические потенциалы достигают минимума в состоянии равновесия, но каждый при постоянстве своих стандартных переменных. Энтропия системы в состоянии равновесия максимальна.**

Итак, в равновесии одновременно реализуются равенства (3.10). Для систем с единственной химической реакцией в нуль обращаются все производные от термодинамических потенциалов по химической переменной:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{S,V} = 0, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{S,P} = 0, \quad \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,V} = 0, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = 0. \quad (3.16)$$

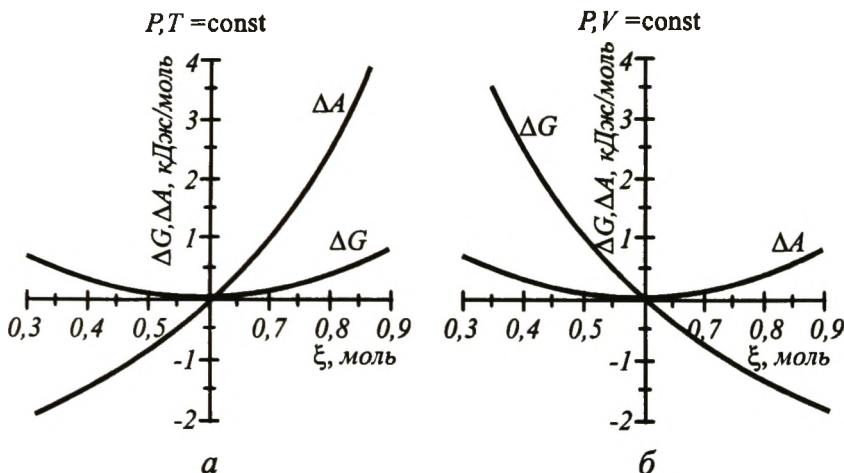


Рис. 3.1. Зависимость энергии Гиббса G и энергии Гельмгольца A от химической переменной для реакции $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$, протекающей при 500 К [начальные количества реагентов: $n_0(\text{CO}) = 1$ моль, $n_0(\text{H}_2) = 5$ моль, $n_0(\text{CH}_3\text{OH}) = 0$]:

a — реакция происходит при постоянном давлении, соответствующем состоянию равновесия и равном 20 бар; b — реакция происходит при постоянном объеме, соответствующем состоянию равновесия и равном 9,809 л

3.3. Условия равновесия закрытой химической системы

Рассмотрим закрытую систему, в которой протекает только одна химическая реакция. Из определения величины ξ (см.гл.1) имеем

$$dn_i = \nu_i d\xi,$$

и, следовательно,

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \nu_i \mu_i d\xi, \quad dA = -SdT - PdV + \sum_i \nu_i \mu_i d\xi, \quad (3.17)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \nu_i \mu_i d\xi, \quad dG = -SdT + VdP + \sum_i \nu_i \mu_i d\xi.$$

Сравнивая уравнения (3.11) и (3.17), можно заключить, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \mu_i. \quad (3.18)$$

В отсутствие равновесия для самопроизвольных процессов

$$\sum_i \nu_i \mu_i < 0. \quad (3.19)$$

В равновесии, учитывая (3.16), получаем

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0. \quad (3.20)$$

Уравнение (3.20) является наиболее общим для описания равновесного состояния закрытой химической системы.

Заметим: если химическая система предназначена для получения работы, то условием максимально полезной работы, учитывая (3.14) и (3.18), является

$$\partial W'_{\text{макс}}/\partial \xi = -\sum_i \nu_i \mu_i. \quad (3.21)$$

3.4. Химическое средство реакции

При рассмотрении химических процессов нередко используют понятие **химического средства**, впервые введенного де Донде (1924 г.). Под величиной химического средства A_r понимают отрицательное значение суммы $\sum_i \nu_i \mu_i$:

$$A_r = -\sum_i \nu_i \mu_i. \quad (3.22)$$

Как следует из (3.18),

$$A_r = -\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{S,V} = -\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{S,P} = -\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P}.$$

Если химическая реакция обратима,

$$A_r = \partial W'_{\text{макс}}/\partial \xi = -\sum_i \nu_i \mu_i,$$

а если система не производит полезную работу, то

$$A_r = \partial Q'/\partial \xi = -\sum_i \nu_i \mu_i.$$

В общем случае, когда реакция сопровождается получением полезной работы,

$$A_r = \frac{\partial W'_{\text{макс}}}{\partial \xi} + \frac{\partial Q'}{\partial \xi} = -\sum_i \nu_i \mu_i.$$

В системах, в которых полезная работа не производится, средство характеризует степень отклонения системы от состояния равновесия. В состоянии равновесия значение средства равно нулю: $A_r = 0$.

3.7. Самостоятельные упражнения

1. Вывести уравнение (2.17).
2. КПД топливного элемента равен q (%). Сколько теплоты выделяет такой элемент при превращении одного моля в условиях постоянства T и P ?

РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ РЕАГИРУЮЩИХ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Для описания химического равновесия используют химические потенциалы реагентов. Поэтому очень важно уметь рассчитывать значения химических потенциалов веществ, непосредственно находящихся в реакционной системе.

4.1. Расчет химического потенциала вещества

Для расчета величин μ_i можно использовать любой из четырех термодинамических потенциалов, но U и H неудобны, так как в качестве одной из стандартных переменных для них является энтропия, которая экспериментально не измеряется. Поэтому, как правило, в расчетах используют энергию Гиббса или, реже, энергию Гельмгольца. Предпочтение отдается энергии Гиббса, поскольку G зависит (наряду с n_i) от переменных T и P , которые, в отличие от других наборов стандартных переменных, являются интенсивными величинами и легко определяются на опыте. В то же время при чисто теоретических, например статистических (см. гл. 7), методах расчета гораздо чаще используют энергию Гельмгольца, поскольку обычные расчеты методами статистической физики выполняют с фиксированием размеров системы, т. е. объема.

Для расчета величин μ_i , как это следует из (1.37), к системе с заданным содержанием всех компонентов необходимо добавить некоторое, желательно очень малое, количество i -го компонента, определить изменение ΔG в этом процессе и рассчитать предел отношения $\Delta G/\Delta n_i$ при $\Delta n_i \rightarrow 0$. Возникает вопрос об источнике i -го компонента. Вообще говоря, i -й компонент может находиться вне системы в любом состоянии, в котором он может быть, при любой температуре или давлении, в реальном или гипотетическом состоянии, а также в разнообразной химической форме, например, источником метана может служить этан и т. д. Но так можно поступать лишь до тех пор, пока не учитывают химические превращения веществ. При термодинамическом описании химических процессов нужно выбрать единый для всех веществ (исходных и конечных) нуль отсчета, чтобы учитывать изменения энергии, связанные с химическими превращениями. Поэтому для расчета величин химических потенциалов используют введенные ранее стандартные состояния и стандартные условия.

Расчет химического потенциала заключается в вычислении изменения энергии Гиббса для одного моля вещества. Эта процедура обычно разбивается на два этапа.

1. Вычисление химического потенциала чистого вещества в стандартном состоянии, μ° или $\mu^\circ(T)$.

2. Расчет химического потенциала вещества в исследуемой системе: $\mu = \mu(T, P)$.

За $\mu^\circ(T)$ принимают энергию Гиббса образования 1 моля $\Delta_f G^\circ(A, T)$ (см. разд. 2.3):

$$\mu^\circ(T) = \Delta_f G^\circ(A, T) = \Delta_f H^\circ(A, T) - T\Delta_f S^\circ(A, T). \quad (4.1)$$

Необходимо отметить, что в химических процессах количества элементов не меняются, поэтому в уравнении (4.1) можно опустить члены, связанные с простыми веществами. Уравнение (4.1) примет вид

$$\mu^\circ(T) = \Delta_f H^\circ(A, T) - TS^\circ(A, T). \quad (4.2)$$

Заметим, что при расчете величин $\Delta_f H^\circ(A, T)$ и $S^\circ(A, T)$ необходимо учитывать существование фазовых переходов. Пусть, например, в интервале температур от T_0 до T у вещества происходит фазовый переход в точке T_ϕ с теплотой фазового перехода, равной Q_ϕ . Тогда

$$\Delta_f H^\circ(A, T) = \Delta_f H^\circ(A, T_0) + \int_{T_0}^{T_\phi} C_P^\circ(A, T') dT' + Q_\phi + \int_{T_\phi}^T C_P^\circ(A, T') dT',$$

$$S^\circ(A, T) = S^\circ(A, T_0) + \int_{T_0}^{T_\phi} C_P^\circ(A, T')/T' dT' +$$

$$+ Q_\phi/T_\phi + \int_{T_\phi}^T C_P^\circ(A, T')/T' dT'.$$

Эти формулы легко обобщаются на ситуацию с несколькими фазовыми переходами.

Что касается второго этапа расчета химического потенциала, он будет обсужден при рассмотрении конкретных ситуаций.

4.2. Химический потенциал идеального газа

Рассмотрим систему, состоящую из смеси нескольких (K) идеальных газов. Будем считать, что смесь идеальных газов также является идеальной смесью. Это означает, что состояние газовой смеси описывается уравнением

$$PV = NRT,$$

где N — полное количество вещества в системе.

Найдем химический потенциал i -го вещества (A_i), находящегося в смеси при парциальном давлении P_i . Для этого необходимо рассчитать изменение энергии Гиббса при переносе вещества из стандартного состояния с давлением $P_0 = 1$ бар в реакционную систему (второй этап расчета). С этой целью проинтегрируем уравнение

$$(\partial\mu/\partial P)_T = \bar{V}. \quad (4.3)$$

Получаем

$$\Delta\mu = \int_{P_0}^{P_i} \bar{V} dP = RT \ln(P_i/P_0). \quad (4.4)$$

С учетом $\mu_i^\circ(T)$ химический потенциал i -го вещества в смеси равен

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(P_i/P_0), \quad (4.5)$$

где

$$\mu_i^\circ(T) = \Delta_f H^\circ(A_i, T) - TS^\circ(A_i, T). \quad (4.6)$$

К сожалению, этот вывод нуждается в дополнительном обосновании. По определению, химический потенциал рассчитывается как частная производная энергии Гиббса по количеству i -го компонента при постоянных значениях остальных параметров, в частности давления. При этом давление должно оставаться неизменным как для реакционной системы, так и для стандартного состояния. Это требование накладывает определенные ограничения на процедуру переноса вещества из стандартного состояния в систему.

Отбор малой порции газа из стандартного состояния необходимо осуществлять только путем отделения части газа. Тогда давление в стандартном состоянии будет сохраняться равным P_0 . Изменение энергии Гиббса при этом равно нулю. Затем необходимо изменить давление малой порции i -го газа от P_0 до P_i . Изменение энергии Гиббса определяется выражением (4.4). Ввод малой порции газа в систему осуществим с помощью поршня через полупроницаемую перегородку, пропускающую только газ A_i . Одновременно необходимо реакционный сосуд снабдить поршневой системой, обеспечивающей постоянство общего давления в системе, равного P . Изменение энергии Гиббса в этом случае также равно нулю вследствие компенсации изменений, затрачиваемых на ввод i -го газа и на расширение реакционной системы. Аналогичным образом находят химический потенциал с помощью энергии Гельмгольца.

Выражение (4.5) часто записывают в более компактной форме:

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln P_i. \quad (4.7)$$

Величина P_0 для стандартного состояния газа, численно равная единице давления, под знаком логарифма опущена, но это не означает, что под знаком логарифма в (4.7) стоит размерная величина. Если в дальнейшем будут встречаться выражения типа $RT \ln P_i$, то под этим следует понимать $RT \ln(P_i/P_0)$.

Разбиение (4.7) на два слагаемых имеет глубокий смысл. Дело в том, что первое слагаемое зависит лишь от температуры, так как величина $\mu_i^\circ(T)$ вычисляется при постоянном стандартном давлении, равном $P_0 = 1$ бар. Вся зависимость от давления заключена во втором слагаемом. Это обстоятельство будет использовано ниже при нахождении константы равновесия.

Напомним, что энергия Гиббса зависит только от интенсивных переменных, что позволяет написать выражение для энергии Гиббса для произвольной химической системы (не обязательно идеальной) с помощью химических потенциалов в виде

$$G = \sum_i \mu_i n_i. \quad (4.8)$$

Детальное обоснование (4.8) будет дано в разд. 9.2, посвященном теории смесей.

Используя (4.8), можно получить выражения и для остальных термодинамических потенциалов:

$$\begin{aligned} A &= G - PV = \sum_i \mu_i n_i - PV, \\ H &= G + TS = \sum_i \mu_i n_i + TS, \\ U &= G + TS - PV = \sum_i \mu_i n_i + TS - PV. \end{aligned} \quad (4.9)$$

4.3. Константа равновесия химической реакции

Рассмотрим газофазную химическую реакцию

$$\sum_i \nu_i A_i = 0,$$

находящуюся в состоянии равновесия. Для описания равновесной ситуации воспользуемся общим условием (3.20), которому должно удовлетворять любое равновесное состояние. Подставим в него выражения (4.5) для химического потенциала. Получим

$$\sum_i [\nu_i \mu_i^\circ + \nu_i RT \ln(P_i/P_0)] = 0.$$

Тогда в состоянии равновесия

$$\prod_i (P_i/P_0)^{\nu_i} = \exp\left(-\sum_i \nu_i \mu_i^\circ / RT\right). \quad (4.10)$$

В уравнении (4.10) слева стоит величина, зависящая только от парциальных давлений веществ, участвующих в реакции, а справа — величина, зависящая только от температуры, но не зависящая от полного давления или от парциальных давлений веществ. Следовательно, левая часть (4.10) также не зависит от парциальных давлений компонентов или от общего давления. Поэтому как правая, так и левая части уравнения (4.10) представляют собой константу, которая зависит только от температуры и не зависит от условий проведения реакции при заданной температуре. Для этой константы вводят обозначение $K_p(T)$ или просто K_p :

$$K_p = \prod_i (P_i / P_0)^{\nu_i}. \quad (4.11)$$

Величину K_p называют **константой равновесия химической реакции**. Обычно величину P_0 при записи выражения (4.11) опускают, и получают

$$K_p = \prod_i P_i^{\nu_i}. \quad (4.12)$$

Уравнение (4.12) называют **законом действующих масс**.

Значение K_p можно рассчитать, зная термодинамические параметры исходных и конечных веществ:

$$K_p = \exp\left(-\sum_i \nu_i \mu_i^\circ / RT\right).$$

Величину $\sum_i \nu_i \mu_i^\circ$ называют **стандартным изменением энергии Гиббса в химической реакции** и обозначают $\Delta_r G^\circ$:

$$\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ. \quad (4.13)$$

Подставляя в (4.13) выражение (4.6) для μ_i° , получаем

$$\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ(A_i, T) - T \sum_i \nu_i S_i^\circ(A_i, T). \quad (4.14)$$

Для слагаемых в правой части (4.14) обычно вводят обозначения:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ(A_i, T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ, \\ \Delta_r S^\circ &= \sum_i \nu_i S_i^\circ(A_i, T) = \sum_i \nu_i S_i^\circ. \end{aligned} \quad (4.15)$$

В итоге формулы для $\Delta_r G^\circ$, K_p и $\ln K_p$ записывают в виде

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ, \quad (4.16)$$

$$K_p = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT), \quad (4.17)$$

$$\ln K_p = -\Delta_r G^\circ / RT. \quad (4.18)$$

Константа равновесия K_P безразмерна. Тем не менее в литературе иногда имеют дело с K_P как с размерной величиной. Тогда условная размерность K_P равна (бар) $^{\Delta v}$:

$$P_0^i = P_0^{\Delta v},$$

где введено обозначение

$$\Delta v = \sum_i \nu_i. \quad (4.19)$$

С учетом (2.8) для величины $\ln K_P$ можно записать

$$\ln K_P = C_1 + C_2 T + C_3 T^2 + C_4/T + C_5/T^2 + C_6 \ln T,$$

где

$$C_1 = [\Delta_r S^\circ(T_0) - \Delta_r a - \Delta_r b \ln T_0 - \Delta_r b T_0 - 0,5 \Delta_r c T_0^2 + 0,5 \Delta_r c' / T_0^2] / R,$$

$$C_2 = 0,5 \Delta_r b / R, \quad C_3 = \Delta_r c / 6R,$$

$$C_4 = [-\Delta_r H^\circ(T_0) + \Delta_r a T_0 + 0,5 \Delta_r b T_0^2 + \Delta_r c T_0^3 / 3 - \Delta_r c' / T_0] / R,$$

$$C_5 = 0,5 \Delta_r c' / R, \quad C_6 = \Delta_r a / R,$$

где, например,

$$\Delta_r a = \sum_i \nu_i a_i.$$

В качестве примера приведем расчет константы равновесия реакции $2\text{Cl} = \text{Cl}_2$. В этом случае $\nu_{\text{Cl}} = -2$ и $\nu_{\text{Cl}_2} = 1$. Прежде чем рассчитывать изменение стандартной энергии Гиббса $\Delta_r G^\circ(T)$, необходимо найти значения $\Delta_r H^\circ(T_0)$ и $\Delta_r S^\circ(T_0)$, а также значения параметров $\Delta_r a$, $\Delta_r b$, $\Delta_r c$, $\Delta_r c'$, которые определяют зависимость стандартного изменения теплоемкости в реакции от температуры. Эти расчеты удобно проводить, записывая параметры веществ, участвующих в реакции, в виде векторов:

$$\begin{array}{|c|} \hline \Delta_r H^\circ \\ \hline \Delta_r S^\circ \\ \hline \Delta_r a \\ \hline \Delta_r b \\ \hline \Delta_r c \\ \hline \Delta_r c' \\ \hline \end{array} = -2 \cdot \begin{array}{|c|} \hline \Delta_f H^\circ \\ \hline S^\circ \\ \hline a \\ \hline b \\ \hline c \\ \hline c' \\ \hline \end{array} \Big|_{\text{Cl}_2} = \begin{array}{|c|} \hline \Delta_f H^\circ \\ \hline S^\circ \\ \hline a \\ \hline b \\ \hline c \\ \hline c' \\ \hline \end{array} \Big|_{\text{Cl}} = \begin{array}{|c|} \hline -242,68 \text{ кДж/моль} \\ \hline -107,18 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \\ \hline -9,25 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \\ \hline 2,01 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К}^2) \\ \hline 0 \\ \hline -0,95 \cdot 10^{-5} \text{ Дж} \cdot \text{К/моль} \\ \hline \end{array}$$

Используя найденные значения, получаем

$$\ln K_p = -5,58 + 0,12 \cdot 10^{-3} T + 28900/T - 5590/T^2 - 1,11 \ln T.$$

Например, если $T = 1000$ К, то $\ln K_p = 15,76$. Таким образом, можно записать

$$P_{Cl} / P_{Cl}^2 = \exp(15,76).$$

Если $P_{Cl_2} \approx 1$ бар, то равновесное давление атомов хлора

$$P_{Cl} = (P_{Cl} / K_p)^{0,5} = \exp(-7,88) = 3,78 \cdot 10^{-4} \text{ бар.}$$

4.4. Изотерма химической реакции

Рассмотрим вопрос о направлении самопроизвольного химического процесса и установлении химического равновесия. Для этого проанализируем зависимость энергии Гиббса от химической перемещенной. Согласно (3.18), в ходе самопроизвольного процесса

$$(\partial G / \partial \xi)_{T,P} = \sum_i \nu_i \mu_i \leq 0,$$

или

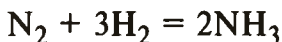
$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial \xi} &= \sum_i [\nu_i \mu_i^\circ + \nu_i RT \ln P_i] = RT \left[\sum_i (\nu_i \mu_i^\circ / RT) + \sum_i \nu_i \ln P_i \right] = \\ &= -RT (\ln K_p - \ln \Pi) \leq 0, \end{aligned} \quad (4.20)$$

где через Π обозначена величина, называемая **произведением реакции**:

$$\Pi = \prod_i P_i^{\nu_i}. \quad (4.21)$$

Уравнение (4.20) представляет собой **уравнение изотермы химической реакции**. С помощью этого уравнения можно решать вопрос о направлении химической реакции. Если $K_p > \Pi$, то реакция идет в прямом направлении, а если $\Pi > K_p$, — то в обратном. В равновесии $\Pi = K_p$ и $(\partial G / \partial \xi)_{T,P} = 0$.

Рассмотрим в качестве примера реакцию синтеза аммиака



при начальных условиях $T = 500$ К, $P = 10$ бар, $P(N_2) = 1,82$ бар, $P(H_2) = 3,64$ бар, $P(NH_3) = 4,54$ бар. Рассчитанное значение

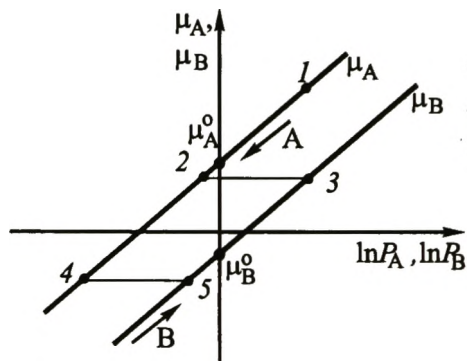


Рис. 4.1. К установлению химического равновесия $A = B$ в газовой фазе

K_p (500 К) = 0,11, ~ значение $\Pi = 4,54^2 / (1,82 \cdot 3,64^3) = 0,235$. Следовательно, $\Pi > K_p$ и реакция идет влево с распадом аммиака.

Процесс установления химического равновесия в системе реагирующих идеальных газов удобно пояснить на примере мономолекулярного превращения $A = B$. Предположим, что сначала в систему было введено только вещество А. Химический потенциал вещества А на любой степени превращения определяется обычным выражением

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln P_A.$$

В координатах $\mu_A - \ln P_A$ эта зависимость представляет собой прямую линию (рис. 4.1). Аналогичная зависимость для μ_B имеет вид

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln P_B.$$

Начальное состояние вещества А изображено на рис. 4.1 точкой 1. Так как начальное давление вещества В равно нулю, то начальное состояние вещества В следует изобразить точкой, удаленной на $-\infty$ вдоль прямой μ_B . По мере превращения точка, изображающая состояние вещества А, движется вниз (по стрелке), а точка, изображающая состояние вещества В, движется вверх до тех пор, пока химические потенциалы веществ А и В не сравниваются. Состояние равновесия изображается точками 2 и 3.

На рис. 4.1 видно, что любое сечение прямых μ_A и μ_B прямой, параллельной оси абсцисс, определяет состояние равновесия, например точки 4 и 5 и т. д. Положение равновесия зависит от начальных условий.

4.5. Различные выражения для константы равновесия

В некоторых ситуациях используют математические выражения для константы равновесия, отличные от (4.12).

Если концентрацию выражать в мольных долях X_i :

$$X_i = n_i/N = P_i/P, \quad (4.22)$$

(где P_i — парциальное давление i -го компонента, P — общее давление в системе), то после некоторых преобразований формулы (4.12) можно прийти к константе равновесия K_X , определяемой через мольные доли:

$$\begin{aligned} K_P &= \prod_i (P_i/P_0)^{\nu_i} = \prod_i \left(\frac{P_i}{P} \frac{P}{P_0} \right)^{\nu_i} = \\ &= \prod_i (P_i/P)^{\nu_i} \prod_i (P/P_0)^{\nu_i} = K_X (P/P_0)^{\Delta\nu}. \end{aligned} \quad (4.23)$$

Здесь

$$K_X = \prod_i (P_i/P)^{\nu_i} = \prod_i X_i^{\nu_i}. \quad (4.24)$$

С учетом (4.17) и (4.23) можно записать

$$\begin{aligned} K_X &= K_P (P_0/P)^{\Delta\nu} = \exp\{-[\Delta_r G^\circ(T, P_0) + \Delta\nu RT \ln(P/P_0)]/RT\} = \\ &= \exp[-\Delta_r G^\circ(T, P)/RT], \end{aligned} \quad (4.25)$$

$$\Delta_r G^\circ(T, P) = \Delta_r G^\circ(T, P_0) + \Delta\nu RT \ln(P/P_0). \quad (4.26)$$

Теперь рассмотрим выражение для химического потенциала, записанное через мольные доли. После аналогичных (4.25) преобразований получаем

$$\mu_i(T, P_i) = \mu_i^\circ(T, P_0) + RT \ln\left(\frac{P_i}{P} \frac{P}{P_0}\right) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln X_i, \quad (4.27)$$

где

$$\mu_i^*(T, P) = \mu_i^\circ(T, P_0) + RT \ln(P/P_0). \quad (4.28)$$

Выражение (4.27) для химического потенциала компонента в смеси можно представить в виде зависимости от мольной доли в следующей форме:

$$\mu_i(T, X_i) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln X_i. \quad (4.29)$$

Индекс * при $\mu_i^*(T, P)$ введен в (4.27) для того, чтобы отличать химический потенциал в данном стандартном состоянии, завися-

щем от давления, от химического потенциала $\mu_i^\circ(T, P_0)$ в стандартном состоянии, в котором зависимость от давления отсутствует.

Отличие химического потенциала, выраженного через парциальные давления, от химического потенциала, выраженного через мольные доли, заключено в различии в этих двух случаях величин стандартных давлений — $RT \ln(P/P_0)$. Величина $RT \ln(P/P_0)$ представляет собой изменение энергии Гиббса в процессе изотермического изменения давления от P_0 до P . Следовательно, при записи химического потенциала через мольные доли в качестве стандартного выбирается состояние, в котором давление i -го газа равно полному давлению смеси.

Действительно, воспользовавшись общим условием равновесия (3.20) и подставляя в него (4.29), получаем уравнения (4.24)—(4.26), полностью определяющие равновесное состояние. Величина $\Delta_r G^\circ(T, P)$ представляет собой стандартное изменение энергии Гиббса в реакции, если в качестве стандартного состояния для каждого вещества берется идеальный газ с давлением, равным полному давлению в смеси:

$$\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^*(T, P). \quad (4.30)$$

Из выражения (4.25) видно, что константа равновесия K_X , в отличие от K_P , зависит от полного давления.

Если реакция исследуется при постоянных T и V , то нередко в качестве количественной характеристики содержания реагента в смеси используют **молярную концентрацию (в моль/л)**:

$$c_i = n_i/V = P_i/RT. \quad (4.31)$$

В качестве единицы концентрации c_0 часто выбирают 1 моль/л. Выражая P_i из (4.31) и подставляя в (4.11), получим

$$\begin{aligned} K_P &= \prod_i \left(\frac{c_i}{c_0} \frac{c_0 RT}{P_0} \right)^{\nu_i} = \\ &= \prod_i (c_i/c_0)^{\nu_i} \prod_i (c_0 RT/P_0)^{\nu_i} = K_c (c_0 RT/P_0)^{\Delta \nu}, \end{aligned} \quad (4.32)$$

где через K_c обозначена величина

$$K_c = \prod_i (c_i/c_0)^{\nu_i}. \quad (4.33)$$

Используя (4.32), можно выразить величину K_c через энергетические параметры системы:

$$K_c = \exp\{-[\Delta_r G^\circ(T, P_0) + \Delta\nu RT \ln(c_0 RT/P_0)]/RT\} = \exp[-\Delta_r G^\circ(T, c_0)/RT], \quad (4.34)$$

где

$$\Delta_r G^\circ(T, c_0) = \Delta_r G^\circ(T, P_0) + \Delta\nu RT \ln(c_0 RT/P_0). \quad (4.35)$$

Зачастую при записи (4.34) и (4.35) величины c_0 и P_0 в явном виде не пишут, и формулы (4.34) и (4.35) имеют вид

$$K_c = \exp[-\Delta_r G^\circ(T, c_0)/RT], \quad (4.36)$$

$$\Delta_r G^\circ(T, c_0) = \Delta_r G^\circ(T, P_0) + \Delta\nu RT \ln(RT). \quad (4.37)$$

Теперь рассмотрим выражение для химического потенциала, записанное через концентрации. После ряда преобразований, аналогичных (4.32), получаем

$$\begin{aligned} \mu_i(T, P_i) &= \mu_i^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{c_i c_0 RT}{c_0 P_0}\right) = \\ &= \mu_i^*(T, c_0) + RT \ln(c_i/c_0), \end{aligned} \quad (4.38)$$

где введено обозначение

$$\mu_i^*(T, c_0) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(c_0 RT/P_0). \quad (4.39)$$

Очень часто величины c_0 и P_0 опускают.

Выражение (4.38) для химического потенциала компонента в смеси можно представить в виде зависимости от концентрации в следующей форме:

$$\mu_i(T, c_i) = \mu_i^*(T, c_0) + RT \ln(c_i/c_0), \quad (4.40)$$

или

$$\mu_i(T, c_i) = \mu_i^*(T, c_0) + RT \ln c_i. \quad (4.41)$$

Заметим, что величина $RT \ln(c_0 RT/P_0)$ представляет собой изменение энергии Гиббса в процессе изотермического сжатия одного моля газа от объема, равного $V = RT/P_0$, где $P_0 = 1$ бар, до $V_0 = 1$ л. Отсюда следует, что в качестве стандартного состояния удобно выбрать $T = T_{\text{системы}}$, $c = c_0 = 1$ моль/л. Действительно, воспользовавшись общим условием равновесия (3.20) и подставляя в него (4.40), получаем уравнения (4.36) и (4.37), полностью определяющие равновесное состояние. Отсюда следует, что величина $\Delta_r G^\circ(T, c_0)$ представляет собой стандартное изменение энергии Гиббса в реакции,

если в качестве стандартного состояния для каждого вещества берется идеальный газ с концентрацией, равной c_0 :

$$\Delta_r G^\circ(T, c_0) = \sum_i \nu_i \mu_i^*(T, c_0). \quad (4.42)$$

Константу равновесия K_C используют при изучении реакций в условиях постоянной температуры и объема. Напомним, что температура и объем являются стандартными переменными для энергии Гельмгольца. Поэтому иногда говорят, что константа равновесия K_C определяется стандартным изменением энергии Гельмгольца в реакции

$$K_C = \exp[-\Delta_r A^\circ(T, c_0)/RT],$$

если в качестве стандартного выбрано состояние с единичной концентрацией. Это выражение справедливо только в том случае, если реакция происходит без изменения числа молей. В общем случае стандартное изменение энергии Гиббса в реакции не равно изменению энергии Гельмгольца между веществами в стандартных состояниях, что видно из уравнения

$$\Delta_r G^\circ(T, c_0) = \Delta_r A^\circ(T, c_0) + \Delta \nu RT.$$

В большинстве ситуаций гораздо удобнее, даже при изучении реакций при постоянном объеме, использовать константу равновесия K_P , так как общепринятая система стандартных состояний, изложенная в предыдущем разделе, может быть непосредственно применена для расчета значений K_P .

В некоторых случаях используют константу равновесия K_N , выраженную через полное число частиц N_i i -го вида молекул в системе. Для вывода уравнения для константы равновесия K_N выразим парциальное давление через число частиц:

$$P_i = N_i RT / V N_A, \quad (4.43)$$

где N_A — число Авогадро.

Подставляя (4.43) в (4.11), получим

$$\begin{aligned} K_P &= \prod_i (N_i RT / P_0 V N_A)^{\nu_i} = \prod_i N_i^{\nu_i} \prod_i (RT / P_0 V N_A)^{\nu_i} = \\ &= K_N (RT / P_0 V N_A)^{\Delta \nu}, \end{aligned} \quad (4.44)$$

где

$$K_N = \prod_i N_i^{\nu_i}. \quad (4.45)$$

С учетом (4.44) и (4.17) можно записать

$$K_N = K_P(P_0 V N_A / RT)^{\Delta v} = \exp[-(\Delta_r G^\circ(T, P_0) + \Delta v RT \ln(P_0 V N_A / RT)) / RT]. \quad (4.46)$$

Стандартное состояние в этом случае — одна частица в объеме V . Выражая константу равновесия K_P через K_X , K_C и K_N , получаем

$$K_P = K_X(P/P_0)^{\Delta v} = K_C(c_0 RT/P_0)^{\Delta v} = K_N [RT/(P_0 V N_A)]^{\Delta v}. \quad (4.47)$$

Видно, что если $\Delta v = 0$, то

$$K_P = K_X = K_C = K_N. \quad (4.48)$$

Рассмотрим вопрос о том, что произойдет с константой равновесия K_P реакции $\sum_i \nu_i A_i = 0$, если все стехиометрические коэффициенты умножить на некоторое постоянное число m . Химическое уравнение будет иметь вид

$$\sum_i m \nu_i A_i = 0.$$

Выражение для константы равновесия примет вид

$$K'_P = \prod_i P_i^{m \nu_i}.$$

Стандартное изменение термодинамического потенциала

$$\Delta_r G'^{\circ} = \sum_i m \nu_i \mu_i^{\circ}(T, P_0) = m \Delta_r G^{\circ}.$$

Таким образом, умножение стехиометрических коэффициентов реакции на некоторое постоянное число m сводится к возведению в m -ю степень константы равновесия. Поэтому можно рассматривать реакцию с любым возможным значением m — это не приводит к ошибкам. Обычно из соображений удобства для стехиометрических коэффициентов выбирают наименьшие целые значения.

4.6. Решение задач по определению равновесного состава

В настоящее время разработано множество пакетов программ для расчета на ЭВМ химического равновесия. Алгоритмы расчетов в этих пакетах основаны на методах прямой минимизации соответствующего термодинамического потенциала всей системы, например G или A . Тем не менее аналитические решения, пригодные для простых ситуаций, сохраняют свое значение.

Обычно встречаются два основных типа задач расчета равновесного состава. В задачах первого типа требуется определить равновесный состав, если известно, что при температуре T в объем V внесены вещества в исходных количествах n_{i0} . Для решения этой задачи сначала находим $\Delta_r G^\circ$ реакции по формуле (4.14) и рассчитываем величину K_p в соответствии с (4.17). Так как объем постоянен, парциальное давление пропорционально количеству вещества:

$$P_i = n_i RT / V = (n_{i0} + \xi \nu_i) RT / V. \quad (4.49)$$

Подставляя (4.49) в (4.12), получаем

$$K_p = \prod_i P_i^{\nu_i} = \prod_i [(n_{i0} + \xi \nu_i) RT / V]^{\nu_i} = (RT / V)^{\Delta \nu} \prod_i (n_{i0} + \xi \nu_i)^{\nu_i}. \quad (4.50)$$

С помощью уравнения (4.50) рассчитываем значение ξ , а далее с помощью выражения

$$n_i = n_{i0} + \xi \nu_i \quad (4.51)$$

— равновесный состав системы.

Рассмотрим в качестве примера задачу о расчете равновесного состава в реакции диссоциации этана $C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$. Предположим, что в сосуд объемом V при температуре T внесено n_0 молей этана. Количества отдельных компонентов выразим через химическую переменную:

$$n(C_2H_6) = n_0 - \xi, \quad n(C_2H_4) = n(H_2) = \xi.$$

Используя (4.50), получаем

$$K_p = (RT/V) \xi^2 / (n_0 - \xi).$$

Решая это уравнение, находим значение ξ .

Второй тип задач: вещества в начальных количествах n_{i0} внесены в сосуд при температуре T : давление в ходе всего процесса остается постоянным и равным P . При решении этой задачи поступаем аналогичным образом. Сначала рассчитываем значение константы равновесия через $\Delta_r G^\circ$. Парциальное давление компонента в данной ситуации пропорционально его мольной доле:

$$P_i = P n_i / N. \quad (4.52)$$

Величину n_i определяем из (4.51), а N — полное число молей в системе — равно

$$N = \sum_i n_i = \sum_i (n_{i0} + \xi \nu_i) = N_H + \xi \Delta \nu, \quad (4.53)$$

где

$$N_{\text{H}} = \sum_i n_{i0} \quad (4.54)$$

— полное число молей в начальный момент времени. Подставляя (4.51) и (4.53) в (4.52), находим

$$P_i = P(n_{i0} + \xi v_i)/(N_{\text{H}} + \xi \Delta v). \quad (4.55)$$

Подставляя (4.55) в выражение для константы равновесия (4.12), имеем

$$K_P = \prod_i P_i^{v_i} = \prod_i \left(P \frac{n_{i0} + \xi v_i}{N_{\text{H}} + \xi \Delta v} \right)^{v_i} = \frac{P^{\Delta v}}{(N_{\text{H}} + \xi \Delta v)^{\Delta v}} \prod_i (n_{i0} + \xi v_i)^{v_i}. \quad (4.56)$$

Решая это уравнение, получаем величину ξ .

Обратимся к рассмотрению предыдущего примера для реакции диссоциации одного моля этана на этилен и водород $\text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$ в условиях постоянного общего давления ($P = 1$ бар) и $T = 1000$ К. По справочным таблицам получаем $K_P = 0,33$.

В то же время согласно (4.56) можно записать

$$K_P = P \xi^2 / (n_0^2 - \xi^2) = 0,33.$$

Отсюда находим $\xi = 0,496$. В равновесии количество этана составляет 0,504 моль, а этилена и водорода — по 0,496 моль.

Эти примеры показывают, что независимо от условий проведения реакции для расчета равновесного состава можно использовать только константу равновесия K_P . Это удобно, поскольку **только величина K_P** непосредственно рассчитывается с помощью обычных справочных термодинамических данных.

Если в условии задачи не указаны начальные количества компонентов, а только исходные парциальные давления P_{i0} , то всегда можно рассмотреть систему, которая содержит в начальный момент времени 1 моль в сумме по всем реагентам. Это позволяет рассчитать и n_{i0} , так как начальные парциальные давления реагентов известны:

$$n_{i0} = P_{i0}/P_{\text{H}},$$

где

$$P_{\text{H}} = \sum_i P_{i0}.$$

В задачах, связанных с изучением процессов диссоциации, нередко используют понятие “степень диссоциации”. Степень дис-

социации α представляет собой отношение числа продиссоциировавших в данный момент молекул к исходному их числу. Величину α легко связать с ξ . Если начальное количество исходного i -го вещества равно n_{i0} , а конечное равно $n_{i0} + \xi v_i$, то количество продиссоциированного исходного вещества ($v_i < 0$) равно $-\xi v_i$. Следовательно,

$$\alpha = -\xi v_i / n_{i0}.$$

Обратная задача — расчет K_p по известной величине ξ — также не представляет трудностей. Величину ξ можно определить экспериментально различными способами. Например, если известно, что в условиях постоянного объема начальное давление в системе было P_H , а конечное P , то из следующих уравнений:

$$P_H = N_H RT / V, \quad P = (N_H + \xi \Delta v) RT / V$$

находим величину ξ :

$$\xi = (P/P_H - 1) N_H / \Delta v.$$

Аналогичным образом получаем, что в условиях постоянного давления

$$\xi = (V/V_H - 1) N_H / \Delta v,$$

где V и V_H — конечный и начальный объемы системы соответственно.

Этими формулами для расчета ξ можно пользоваться только тогда, когда $\Delta v \neq 0$. Если $\Delta v = 0$, то для получения информации о величине ξ необходимы другие аналитические методы.

В настоящее время в связи с развитием вычислительной техники решение задач по расчету равновесного состава производится на ЭВМ с помощью самых разнообразных программ.

4.7. Единственность равновесного состояния в идеальной смеси

Из рассмотрения задач на определение равновесного состава видно, что их решение сводится к решению алгебраических уравнений с различными степенями искомого параметра ξ . Возникает вопрос о единственности решения задачи по определению равновесного состояния. Для ответа на этот вопрос рассмотрим идеальную газофазную систему, в которой при постоянных температуре и давлении протекает одна химическая реакция:

$$\sum_i v_i A_i = 0.$$

В соответствии с (3.18) производная от энергии Гиббса по химической переменной определяется уравнением

$$(\partial G/\partial \xi)_{T,P} = \sum_i v_i \mu_i \quad (4.57)$$

и равна нулю в состоянии равновесия. Чтобы судить о том, как часто величина $(\partial G/\partial \xi)_{T,P}$ обращается в нуль, необходимо проанализировать поведение функции $(\partial G/\partial \xi)_{T,P}$ в зависимости от ξ . С этой целью рассмотрим вторую производную $(\partial^2 G/\partial \xi^2)_{T,P}$:

$$(\partial^2 G/\partial \xi^2)_{T,P} = \sum_i v_i \partial \mu_i / \partial \xi. \quad (4.58)$$

Учитывая далее зависимость (4.7), находим

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{T,P} = RT \sum_i v_i \frac{\partial \ln P_i}{\partial \xi} = RT \sum_i v_i \frac{1}{P_i} \frac{\partial P_i}{\partial \xi}. \quad (4.59)$$

Подставляя в (4.59) выражение (4.55), получаем

$$(\partial^2 G/\partial \xi^2)_{T,P} = (RT/N) \sum_i (N v_i^2 / n_i - v_i \Delta v). \quad (4.60)$$

Для дальнейшего изложения удобно величины N и Δv заменить на суммы $\sum_j n_j$ и $\sum_j v_j$ соответственно:

$$(\partial^2 G/\partial \xi^2)_{T,P} = (RT/N) \sum_{i,j} (v_i^2 n_j / n_i - v_i v_j). \quad (4.61)$$

Выражение (4.61) не изменится, если в нем индексы i и j поменять местами:

$$(\partial^2 G/\partial \xi^2)_{T,P} = (RT/N) \sum_{i,j} (v_j^2 n_i / n_j - v_j v_i). \quad (4.62)$$

Взяв далее полусумму выражений (4.61) и (4.62), получим

$$\begin{aligned} (\partial^2 G/\partial \xi^2)_{T,P} &= (RT/2N) \sum_{i,j} (v_i^2 n_j / n_i - v_i v_j + v_j^2 n_i / n_j - v_j v_i) = \\ &= (RT/2N) \sum_{i,j} (v_i \sqrt{n_j / n_i} - v_j \sqrt{n_i / n_j})^2. \end{aligned} \quad (4.63)$$

Таким образом, во всем интервале изменения величины ξ справедливо неравенство

$$(\partial^2 G/\partial \xi^2)_{T,P} > 0. \quad (4.64)$$

Следовательно, с ростом переменной ξ величина $(\partial G/\partial \xi)_{T,P}$ может только возрастать, а значит, производная $(\partial G/\partial \xi)_{T,P}$ может обратиться в нуль только один раз. Это и есть единственность равновесного состояния.

Аналогичным образом можно рассмотреть ситуацию с реакцией, протекающей при постоянном объеме.

4.8. Зависимости констант равновесия от давления и температуры

Продифференцируем логарифм константы равновесия K_p по $1/T$:

$$\frac{\partial \ln K_p}{\partial (1/T)} = \frac{\partial [-\Delta_r G^\circ(T)/RT]}{\partial (1/T)} = -\Delta_r H^\circ(T)/R. \quad (4.65)$$

Для константы равновесия K_c аналогичным образом находим

$$\partial \ln K_c / \partial (1/T) = -\Delta_r U^\circ(T)/R. \quad (4.66)$$

Полученные уравнения позволяют рассчитывать значения величин $\Delta_r H^\circ(T)$ и $\Delta_r U^\circ(T)$ для химической реакции. С этой целью сначала при различных температурах экспериментально находят K_p или K_c , а затем строят график в координатах $\ln K_p$ ($\ln K_c$)— $1/T$. Касательная к этой зависимости имеет наклон $\Delta_r H^\circ(T)$ и $\Delta_r U^\circ(T)$ соответственно.

Очень часто зависимость констант равновесия от температуры представляют в виде

$$\partial \ln K_p / \partial T = -\Delta_r H^\circ(T)/RT^2, \quad (4.67)$$

$$\partial \ln K_c / \partial T = -\Delta_r U^\circ(T)/RT^2. \quad (4.68)$$

Уравнение (4.67) называют **изобарой химической реакции** (изобара Вант-Гоффа), а (4.68) — **изохорой химической реакции** (изохора Вант-Гоффа).

Заметим, что величины $\Delta_r H^\circ$ или $\Delta_r U^\circ$ в общем случае зависят от температуры:

$$\partial \Delta_r H^\circ(T) / \partial T = -\Delta_r C_p^\circ(T), \quad (4.69)$$

$$\partial \Delta_r U^\circ(T) / \partial T = -\Delta_r C_v^\circ(T). \quad (4.70)$$

Уравнения (4.69) и (4.70) носят название **уравнений Кирхгофа**. Наряду с дифференциальной формой уравнения Кирхгофа можно представить и в интегральном виде:

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_r C_p^\circ(T) dT,$$

$$\Delta_r U^\circ(T) = \Delta_r U^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_r C_V^\circ(T) dT.$$

Если $\Delta_r H^\circ(T)$ не зависит от температуры, то, интегрируя (4.69), получаем

$$\ln K_p = -\Delta_r H^\circ / RT + \text{const.}$$

Если $\Delta_r C_p^\circ(T)$ не зависит от температуры, то

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T_0) + \Delta_r C_p^\circ(T - T_0),$$

$$\ln K_p = -[\Delta_r H^\circ(T_0) - \Delta_r C_p^\circ(T_0)] / RT + (\Delta_r C_p^\circ / R) \ln T + \text{const.}$$

Перейдем теперь к рассмотрению зависимостей констант равновесия и равновесного состава от давления. В случае идеальных газов величина K_p не зависит от давления. Но это не означает, что с изменением общего давления относительный химический состав равновесной смеси не может изменяться. Чтобы проанализировать вопрос о влиянии давления на равновесный состав, рассмотрим константу равновесия K_X :

$$K_X = K_p / P^{\Delta v}. \quad (4.71)$$

Из (4.71) видно, что если реакция идет с увеличением числа молей ($\Delta v > 0$), то рост общего давления приведет к уменьшению относительного содержания продуктов реакции в смеси. Таким образом, равновесие будет смещаться влево. Это соответствует принципу Ле-Шателье, качественно описывающему поведение системы при незначительном выводе ее из равновесного состояния: на увеличение общего давления система реагирует уменьшением числа частиц. Если в реакции число молей уменьшается, то рост давления будет способствовать увеличению доли продуктов.

Зависимость константы K_X от давления легко найти из уравнения (4.71). Логарифмируя и дифференцируя это равенство, получаем

$$(\partial \ln K_p / \partial T)_T = (\partial \ln K_X / \partial P)_T + \Delta v / P.$$

Учитывая, что

$$(\partial \ln K_P / \partial P)_T = 0,$$

и используя уравнение состояния идеальных газов, находим

$$(\partial \ln K_X / \partial P)_T = -\Delta v / P = -\Delta_r V^* / RT,$$

где $\Delta_r V^*$ – стандартное изменение объема в реакции при давлении, равном P :

$$\Delta_r V^* = \sum_i \nu_i V_i^* = \sum_i \nu_i RT / P = \Delta v RT / P.$$

4.9. Расчет полезной работы химической реакции

Понятие полезной работы было введено в разд.1.2. Здесь рассмотрим способы определения полезной работы реакции в обратимом процессе. С этой целью воспользуемся уравнением (3.21):

$$\partial W'_{\text{макс}} / \partial \xi = - \sum_i [\nu_i \mu_i^{\circ}(T) + \nu_i RT \ln P_i] = -RT(\ln K_P - \ln \Pi). \quad (4.72)$$

Заметим, что результат расчета величины $\partial W' / \partial \xi$ не зависит от характера используемых единиц для выражения константы равновесия и количеств компонентов в системе:

$$\begin{aligned} \partial W'_{\text{макс}} / \partial \xi &= RT(\ln K_P - \ln \prod_i P_i^{\nu_i}) = RT(\ln K_X - \ln \prod_i X_i^{\nu_i}) = \\ &= RT(\ln K_c - \ln \prod_i c_i^{\nu_i}) = RT(\ln K_N - \ln \prod_i N_i^{\nu_i}). \end{aligned} \quad (4.73)$$

Это связано с тем, что, например, переход от K_P к K_X и от $\prod_i P_i^{\nu_i}$ к $\prod_i X_i^{\nu_i}$ происходит с помощью одного и того же коэффициента.

Написанные уравнения для $\partial W'_{\text{макс}} / \partial \xi$ справедливы для любых условий проведения реакции: $S, V = \text{const}$; $S, P = \text{const}$; $T, V = \text{const}$; $T, P = \text{const}$. Следовательно,

$$\frac{\partial W'_{\text{макс}}}{\partial \xi} = - \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{S, V} = - \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{S, P} = - \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T, V} = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P}. \quad (4.74)$$

Справедливость уравнений (4.74) следует также из равенств (3.18) и (3.21).

Если реакция не используется для получения полезной работы, то в уравнениях (4.74) вместо $\partial W'_{\text{макс}} / \partial \xi$ необходимо использовать $\partial Q' / \partial \xi$ – производную от некомпенсированной теплоты. В общем случае следует рассматривать сумму $\partial W' / \partial \xi$ и $\partial Q' / \partial \xi$.

Уравнение (4.72) показывает, как полезная работа зависит от парциальных давлений исходных и конечных реагентов, если глубина превращения $\Delta\xi$ составляет 1 моль, но при условии, что концентрации всех реагентов остаются неизменными.

Для численного расчета $\Delta W'_{\text{макс}}$ необходимо проинтегрировать уравнения (4.73) с учетом изменения содержания всех веществ по мере протекания реакции. Но можно величину $\Delta W'_{\text{макс}}$ найти и более простым путем, исходя из уравнений (3.7). Рассмотрим реакцию, протекающую при фиксированных T и P , для которой

$$\Delta W'_{\text{макс}} = -(\Delta G)_{T, P}. \quad (4.75)$$

В соответствии с (4.8) для энергии Гиббса системы в начальном (G_{H}) и в некотором текущем (G) состояниях можно записать

$$G_{\text{H}} = \sum_i n_{i0} \mu_{i\text{H}}, \quad G = \sum_i n_i \mu_i, \quad (4.76)$$

где $n_{i0}(n_i)$ — число молей i -го вещества в начальном (любом) состоянии; $\mu_{i\text{H}}(\mu_i)$ — химический потенциал i -го компонента в начальном (любом) состоянии.

Тогда

$$\mu_{i\text{H}} = \mu_i^\circ(T) + RT \ln P_{i0}, \quad \mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln P_i, \quad (4.77)$$

где P_{i0} — начальное давление i -го вещества.

Если глубина реакции равна ξ , то полезная работа при постоянных давлении и температуре

$$\begin{aligned} \Delta W'_{P, \text{макс}} &= -(\Delta G)_{T, P} = G_{\text{H}} - G = \\ &= RT \sum_i n_{i0} \ln(P_{i0}/P_i) - \xi \sum_i \nu_i (\mu_i^\circ + RT \ln P_i). \end{aligned} \quad (4.78)$$

Когда реакция достигает равновесия, в соответствии с уравнением (3.20) имеем

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i (\mu_i^\circ + RT \ln P_i) = 0 \quad (4.79)$$

и

$$\Delta W'_{P, \text{макс}} = RT \sum_i n_{i0} \ln(P_{i0}/P_{ip}), \quad (4.80)$$

где P_{ip} — равновесное давление i -го вещества.

В условиях постоянного давления $P = \text{const}$

$$P_{i0} = P n_{i0} / N_{\text{H}}, \quad P_{ip} = P n_{ip} / N_p, \quad (4.81)$$

где N_{H} — начальное количество всех веществ: $N_{\text{H}} = \sum_i n_{i0}$, n_{ip} и N_p — количества i -го компонента и всех компонентов соответственно в равновесных условиях $N_{ip} = \sum_i n_{ip}$.

Подставляя (4.81) в (4.80), находим

$$\Delta W'_{P, \text{ макс}} = RT \left[\sum_i n_{i0} \ln(n_{i0}/n_{ip}) - N_H \ln(N_H/N_P) \right]. \quad (4.82)$$

Если реакция протекает при постоянных объеме и температуре, то

$$\Delta W'_{V, \text{ макс}} = -(\Delta A)_{T, V} = A_H - A, \quad (4.83)$$

где A_H и A — энергии Гельмгольца в начальном и в некотором текущем состоянии соответственно.

Используя выражение (4.9) для A , получаем

$$\Delta W'_{V, \text{ макс}} = \left(\sum_i n_{i0} \mu_{iH} - P_H V \right) - \left(\sum_i n_i \mu_i - PV \right). \quad (4.84)$$

Подставляя (4.77) в (4.84), приходим к зависимости $\Delta W'_{V, \text{ макс}}$ от химической переменной ξ :

$$\Delta W'_{V, \text{ макс}} = RT \sum_i n_{i0} \ln(P_{i0}/P_i) - \xi \sum_i \nu_i (\mu_i^* + RT \ln P_i) + (N - N_H) RT. \quad (4.85)$$

$$N = \sum_i n_i.$$

При выводе (4.85) было учтено, что $PV = NRT$ и $P_H V = N_H RT$.

Если реакция достигает состояния равновесия, то, как и в предыдущем случае, должно выполняться уравнение (3.20), тогда получаем

$$\Delta W'_{V, \text{ макс}} = RT \left[\sum_i n_{i0} \ln(P_{i0}/P_{ip}) + (N_P - N_H) \right], \quad (4.86)$$

или

$$\Delta W'_{V, \text{ макс}} = RT \left[\sum_i n_{i0} \ln(n_{i0}/n_{ip}) + (N_P - N_H) \right]. \quad (4.87)$$

Для рассмотренного в разд. 4.3 примера диссоциации Cl_2 считаем значение $\Delta W'_{P, \text{ макс}}$. Допустим, что 2 моль атомного хлора превращаются в Cl_2 при 1000 К и общем постоянном давлении 1 бар. В равновесном состоянии парциальное давление атомного хлора равно $3,78 \cdot 10^{-4}$ бар. Для молекулярного хлора примем, что равновесное парциальное давление равно примерно 1 бар. Следовательно:

$n_{\text{Cl}_2,0} = 2$ моль, $n_{\text{Cl}_2,\text{p}} = 0$, $n_{\text{Cl},\text{p}} \approx 3,78 \cdot 10^{-4}$ моль, $n_{\text{Cl}_2,\text{p}} \approx 1$ моль, $N_{\text{H}} = 2$ моль, $N_{\text{p}} \approx 1$ моль. Подставляя эти значения в (4.82), получаем

$$\Delta W'_{P, \text{ макс}} = 131045 \text{ Дж/моль.}$$

Необходимо заметить, что если реакция рекомбинации атомов хлора будет протекать самопроизвольно, то реальной полезной работы в такой системе получить нельзя. Этот вывод справедлив для всех систем: **если реакция протекает самопроизвольно в отсутствие дополнительных устройств для получения работы, то полезная работа реакции равна нулю.**

4.10. Самостоятельные упражнения

1. Исходя из уравнения

$$G = \sum_i n_i \mu_i,$$

показать, что

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i.$$

2. Обсудить вопрос о выборе стандартного состояния для константы равновесия K_N .

3. Получить выражения для $\Delta W'_{\text{ макс}}$ при постоянном давлении и при постоянном объеме, интегрируя одно и то же уравнение (4.73).

4. Показать, что выход продуктов максимален, если исходная смесь имеет стехиометрический состав.

5. Найти, как влияет на состав продуктов инертный газ. Исходная смесь имеет стехиометрический состав.

6. Найти, как меняется равновесное значение химической переменной при малом изменении общего давления. С этой целью получить выражение для $dn_{i\text{p}}/dP$, где $n_{i\text{p}}$ — равновесное содержание i -го компонента в смеси; P — общее давление.

7. Определить, как меняется равновесное значение химической переменной при малом изменении температуры.

8. Найти, как меняется значение химической переменной при малом изменении количества i -го компонента.

9. Предположим, что стандартными состояниями для газообразных веществ, участвующих в реакции $\sum_i \nu_i A_i = 0$, выбраны состояния с различными давлениями P_i для каждого реагента. Вывести уравнение для K_P .

10. Получить уравнения, описывающие равновесное состояние химической реакции в изолированной системе.

11. В системе реагирующих газов равновесие устанавливается очень быстро. Найти теплоемкость C_p для такой смеси.

12. Доказать, что в системе идеальных газов с одной химической реакцией, протекающей в условиях постоянства температуры и объема, равновесное состояние единственно.

13. Исходя из принципа максимальности энтропии в равновесной изолированной системе, показать, что в закрытой системе $dG_{T,P} < 0$. Считать для определенности, что химическая реакция протекает в сосуде при постоянных температуре и давлении; реакционный сосуд погружен в термостат очень большой емкости, который в свою очередь окружен изолирующей оболочкой.

14. Вещество АВ способно диссоциировать в газовой фазе по уравнению $AB = A + B$. Вещество АВ в количестве n_0 молей при температуре T помещено в объем V_0 . Равновесие устанавливается быстро. Какую работу следует затратить, чтобы изотермически сжать систему от объема V_0 до V ?

15. Описать процедуру вычисления химического потенциала с помощью энергии Гельмгольца.

Глава 5

РАВНОВЕСИЕ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ СО МНОГИМИ РЕАКЦИЯМИ

5.1. Линейно независимые реакции

Предположим, что система содержит K веществ, которые находятся в химическом равновесии. Возникает вопрос о числе химических реакций, которые описывают химическое поведение системы. Ясно, что эти химические реакции должны быть линейно независимыми. **Совокупность минимально возможного числа химических реакций, линейная комбинация которых позволяет записать любую химическую реакцию в системе, будем называть линейно независимым набором.**

Уравнения химических реакций, протекающих в системах со многими веществами, в общем случае можно записать так:

$$\sum_i v_{ij} A_i = 0,$$

где индекс i нумерует вещества в системе, индекс j нумерует линейно независимые реакции: $i = 1, 2, 3, \dots, K$, $j = 1, 2, 3, \dots, R$.

Задача о числе линейно независимых реакций сводится к вопросу о том, сколько может существовать линейно независимых наборов коэффициентов ν_j . Число линейно независимых наборов равно числу линейно независимых реакций R . Эти наборы можно найти из принципа сохранения количеств каждого химического элемента. В общем случае каждое из веществ системы может содержать N элементов в различных количествах. Поэтому химическую брутто-формулу каждого соединения представим в виде

$$A_i = \{n_{i1}, n_{i2}, \dots, n_{iN}\},$$

где n_{ik} — число атомов k -го элемента в формуле i -го вещества. Например, H_2SO_4 в такой записи будет выглядеть как $\{2, 4, 1\}$, где первая цифра говорит о числе атомов водорода, вторая — кислорода, третья — серы.

Таким образом, любое вещество можно представить в виде матричного произведения. Например,

$$|H_2SO_4| = |2 \ 4 \ 1| \cdot \begin{vmatrix} H \\ O \\ S \end{vmatrix}.$$

Если в системе присутствует несколько веществ A_1, A_2, \dots, A_K , то их также можно формально описать с помощью матричного уравнения:

$$\begin{vmatrix} A_1 \\ A_2 \\ \dots \\ A_K \end{vmatrix} = |n_{ij}| \cdot \begin{vmatrix} E_1 \\ E_2 \\ \dots \\ E_N \end{vmatrix},$$

где $|n_{ij}|$ — атомная матрица системы; E_1, E_2, \dots, E_N — химические элементы.

Поскольку количество атомов любого элемента в химической реакции сохраняется, можно написать N уравнений сохранения:

$$\sum_i \nu_i n_{ij} = 0, \quad j = 1, 2, \dots, N, \quad (5.1)$$

где определению подлежат стехиометрические коэффициенты ν_i . Таким образом, задача свелась к стандартной задаче линейной алгебры — отысканию решений линейной системы уравнений.

Для этого прежде всего необходимо проанализировать матрицу атомных коэффициентов n_{ij} . Если ее ранг равен r , то число линейно независимых решений i , следовательно, число линейно независимых химических уравнений равно

$$R = K - r. \quad (5.2)$$

Рассмотрим систему, содержащую C_6H_6 , C_2H_6 , C_2H_4 и H_2 . В этом случае $K = 5$ и $N = 2$. Матричное представление веществ, участвующих в реакции, матрица атомных коэффициентов и матричное уравнение имеют вид

$$\begin{vmatrix} C_6H_6 \\ C_2H_6 \\ C_2H_4 \\ C_2H_2 \\ H_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 6 & 6 \\ 2 & 6 \\ 2 & 4 \\ 2 & 2 \\ 0 & 2 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} C \\ H \end{vmatrix}$$

Видно, что ранг матрицы равен 2 и, следовательно, число линейно независимых уравнений равно 3.

Химическое уравнение для линейно независимой реакции записывается следующим образом:



Коэффициенты v_i находим из выражения

$$(v_1 v_2 v_3 v_4 v_5) \cdot \begin{vmatrix} 6 & 6 \\ 2 & 6 \\ 2 & 4 \\ 2 & 2 \\ 0 & 2 \end{vmatrix} = 0,$$

или

$$\begin{aligned} 6v_1 + 2v_2 + 2v_3 + 2v_4 &= 0, \\ 6v_1 + 6v_2 + 4v_3 + 2v_4 + 2v_5 &= 0. \end{aligned}$$

Решая эту систему уравнений, получаем

$$\begin{vmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \\ v_4 \\ v_5 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ -3 \\ 0 \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ -1 \\ -2 \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ -1 \\ -1 \end{vmatrix}$$

Соответствующие химические уравнения выглядят при этом так:



Если к этим трем уравнениям дописать любую другую реакцию, которая может протекать в этой системе, то она уже будет линейно зависимой.

В рассмотренном примере число линейно независимых уравнений оказалось равным разности чисел веществ и химических элементов. Это правило довольно часто работает, но не всегда. Если группа атомов, включающая в себя несколько атомов различных элементов, ведет себя в химической реакции как единое целое, то указанное правило может привести к неверному результату. Например, рассмотрим систему, состоящую из радикала НСО и глиоксаля $H_2C_2O_2$. В этом случае $K = 2$, $N = 3$, и если формально рассчитать величину $K - N$, то получится абсурдный результат относительно числа линейно независимых уравнений. Применение

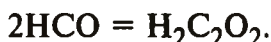
же атомной матрицы дает правильный результат. Действительно, уравнение в матричной форме выглядит так:

$$\begin{vmatrix} \text{HCO} \\ \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \text{H} \\ \text{C} \\ \text{O} \end{vmatrix}$$

Ранг этой матрицы равен 1. Для числа линейно независимых уравнений получаем очевидный результат

$$R = K - r = 2 - 1 = 1.$$

Соответствующее химическое уравнение имеет вид



Если в последнем примере радикал HCO рассматривать как некий химический “элемент”, который, не изменяясь, присутствует в соединениях, то опять можно воспользоваться простым правилом для нахождения числа линейно независимых уравнений: $R = K - N$. Так можно поступать и в других случаях.

Отметим, что если в системе присутствует несколько изомеров, то в атомной матрице появляется соответствующее число одинаковых строчек. Процедура нахождения линейно независимых реакций сохраняется неизменной.

5.2. Химическое равновесие в системе со многими реакциями

Рассмотрим систему, в которой протекает R линейно независимых реакций:

$$\sum_i v_{ij} A_i = 0, \quad i = 1, 2, \dots, K, \quad j = 1, 2, \dots, R,$$

где i — номер компонента; j — номер реакции.

Глубину протекания каждой реакции будем характеризовать своей химической переменной ξ_j . Для термодинамического описания обратимся к энергии Гиббса всей системы, которая не обязательно находится в равновесии. Тогда для dG можно написать

$$dG = -SdT + VdP + \sum_j (\partial G / \partial \xi_j) d\xi_j, \quad (5.3)$$

где j меняется от 1 до R .

В то же время в рассматриваемой многокомпонентной системе с переменным числом частиц изменение энергии Гиббса можно записать в виде

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (5.4)$$

Используя (2.4):

$$dn_i = \sum_j v_{ij} d\xi_j, \quad (5.5)$$

находим

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i \sum_j v_{ij} d\xi_j. \quad (5.6)$$

Сравнивая (5.6) и (5.3) и учитывая независимость химических переменных, получаем

$$\partial G / \partial \xi_j = \sum_i v_{ij} \mu_i. \quad (5.7)$$

Допустим далее, что реакции достигают равновесного состояния при постоянных значениях параметров T и P . В равновесии энергия Гиббса имеет минимальное значение, а производные от энергии Гиббса по химическим переменным обращаются в нуль:

$$\partial G / \partial \xi_j = 0, \quad j = 1, 2, \dots, R. \quad (5.8)$$

Сопоставляя (5.7) и (5.8), получаем условия, описывающие химическое равновесие в сложной многокомпонентной системе с несколькими линейно независимыми реакциями:

$$\sum_i v_{ij} \mu_i = 0, \quad j = 1, 2, \dots, R. \quad (5.9)$$

Равенство (5.9) можно интерпретировать так: **в равновесной системе каждая из линейно независимых химических реакций находится в равновесии.** Это проявление принципа детального равновесия. *Принцип детального равновесия* гласит, что **в равновесной системе все возможные процессы находятся в равновесии.**

Заметим, что в равновесной системе в силу соотношений (5.9) не все компоненты системы являются независимыми. Под **независимыми компонентами** понимают совокупность наименьшего числа веществ, присутствия которых необходимо и достаточно для образования всех возможных веществ и фаз. В отсутствие в системе химических реакций каждое вещество является независимым. Условия (5.9) накладывают R связей на систему, и поэтому число независимых веществ $K_{\text{нез}}$ меньше полного числа компонентов на R :

$$K_{\text{нез}} = K - R. \quad (5.10)$$

Учитывая соотношение (5.2), находим, что число независимых веществ равно рангу атомной матрицы:

$$K_{\text{нез}} = r. \quad (5.11)$$

Выбор независимых компонентов не является строго однозначным, но и не является полностью произвольным: атомная матрица независимых веществ должна иметь квадратную форму с размерностью $r \times r$ и ее детерминант должен быть отличен от нуля.

В рассмотренной выше системе, состоящей из C_6H_6 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 и H_2 , в качестве независимых веществ можно выбрать любой набор из двух веществ, атомная матрица которых будет иметь детерминант, отличный от нуля, например C_6H_6 и C_2H_6 . Единственный набор, не отвечающий условию о независимости, состоит из C_6H_6 и C_2H_2 .

5.3. Система уравнений, описывающих равновесие в системе с несколькими линейно независимыми реакциями

Рассмотрим систему с R линейно независимыми реакциями. Для каждой из химических реакций можно найти стандартное изменение энергии Гиббса в реакции $\Delta_r G_j^\circ$ и соответствующее значение K_{Pj} .

Проанализируем сначала ситуацию при постоянном объеме. Парциальное давление каждого из компонентов

$$P_i = (RT/V)n_i = (RT/V) \left(n_{i0} + \sum_j \nu_{ij} \xi_j \right), \quad (5.12)$$

где ξ_j — глубина протекания j -й реакции.

Для расчета ξ_j получаем систему нелинейных уравнений:

$$K_{Pj} = \prod_i P_i^{\nu_{ij}} = (RT/V)^{\Delta \nu_j} \prod_i \left(n_{i0} + \sum_j \nu_{ij} \xi_j \right)^{\nu_{ij}}, \quad (5.13)$$

где $\Delta \nu_j$ — сумма стехиометрических коэффициентов в j -й реакции:

$$\Delta \nu_j = \sum_i \nu_{ij}. \quad (5.14)$$

Если реакция проводится при постоянном давлении P , то

$$P_i = P n_i / N = P \frac{n_{i0} + \sum_j \nu_{ij} \xi_j}{\sum_i \left(n_{i0} + \sum_j \nu_{ij} \xi_j \right)} = P \frac{n_{i0} + \sum_j \nu_{ij} \xi_j}{N_H + \sum_j \Delta \nu_j \xi_j} \quad (5.15)$$

и

$$K_{Pj} = \prod_i P_i^{\nu_{ij}} = \left[P \frac{n_{i0} + \sum_j \nu_{ij} \xi_j}{(N_H + \sum_j \Delta \nu_j \xi_j)} \right]^{\nu_{ij}} =$$

$$= \frac{P^{\Delta \nu_j}}{(N_H + \sum_j \Delta \nu_j \xi_j)^{\Delta \nu_j}} \prod_i \left(n_{i0} + \sum_j \nu_{ij} \xi_j \right)^{\nu_{ij}}, \quad (5.16)$$

где

$$N_H = \sum_i n_{i0}. \quad (5.17)$$

Таблица 5.1. Химические реакции в многокомпонентной системе, содержащей C_6H_6 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 и H_2

N	Реакция	K_{Pj}	ξ_j	$\Delta\nu_j$
1	$C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$	K_{P1}	ξ_1	1
2	$C_2H_6 = C_2H_2 + 2H_2$	K_{P2}	ξ_2	2
3	$C_6H_6 = 3C_2H_2$	K_{P3}	ξ_3	2

Эту систему уравнений можно использовать для расчета величин ξ_j .

Рассмотрим пример сложной системы, реагирующей при постоянном объеме. Информация о реакциях приведена в табл. 5.1.

Пусть начальные количества реагентов равны: $n_0(C_2H_6) = n_0$, $n_0(C_6H_6) = m_0$, $n_0(C_2H_2) = n_0(C_2H_4) = n_0(H_2) = 0$. Система уравнений, описывающих равновесие, имеет вид

$$K_{P1} = (RT/V) \frac{\xi_1(\xi_1 + 2\xi_2)}{n_0 - \xi_1 - \xi_2},$$

$$K_{P2} = (RT/V)^2 \frac{(\xi_2 + 3\xi_3)(\xi_1 + 2\xi_2)^2}{n_0 - \xi_1 - \xi_2},$$

$$K_{P3} = (RT/V)^2 \frac{(\xi_2 + 3\xi_3)^3}{m_0 - \xi_3}.$$

Решая эту систему нелинейных уравнений, можно найти значения равновесных параметров ξ_j .

Равновесный состав системы можно находить и с помощью ЭВМ, минимизируя энергию Гиббса (или Гельмгольца). Отметим, что процедура минимизации на ЭВМ предпочтительнее решения сложных систем алгебраических уравнений, поэтому именно на ней базируется большинство численных расчетов термодинамических уравнений.

5.4. О единственности равновесного состояния в идеальной газовой системе со многими реакциями

Из предыдущего раздела видно, что решение задачи по отысканию равновесного состава сводится к решению сложных нелинейных систем алгебраических уравнений. Ясно, что в результате анализа будет найдено не одно решение. Тем не менее и в этом случае, так же как и в системах, в которых протекает только одна реакция, можно утверждать, что решение, отвечающее физическим условиям, единственно.

Предположим, что система достигла некоторого равновесного состояния, которое характеризуется равновесными значениями химических переменных $\xi_{j, \text{равн}}$. Перенесем начало системы координат $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_R$ в эту равновесную точку. Пред-

положим далее, что химическая система может иметь другой минимум энергии Гиббса в некоторой точке с координатами ξ_1^* , ξ_2^* , ..., ξ_R^* . Преобразуем систему координат таким образом, чтобы новая ось ξ_1' прошла через точку второго предполагаемого минимума. В этой ситуации можно перейти из первого минимума во второй, двигаясь только вдоль координаты ξ_1' . Теперь можно применить к этой ситуации все те рассуждения, которые были использованы при рассмотрении проблемы единственности в системе с одной химической реакцией. Поэтому можно сразу же утверждать, что предположение о существовании еще одного минимума энергии Гиббса в зависимости от химических переменных в идеальных системах неверно. Поскольку ось ξ_1' можно направить в любом направлении, мы приходим к выводу об отсутствии дополнительных минимумов и, следовательно, положений равновесия, за исключением найденного ранее.

Отметим, что этот вывод о единственности равновесного состояния относится только к идеальным системам и его нельзя распространять на неидеальные системы, в которых могут существовать локальные минимумы энергии Гиббса.

5.5. Самостоятельные упражнения

1. Для газофазной системы, состоящей из C_2H_6 , O_2 , H_2O , CO_2 , C_2H_5OH , написать уравнения, определяющие равновесное состояние.
2. Чему равна полезная работа обратимого процесса в системе, где протекает несколько химических реакций одновременно?
3. Для системы, параметры которой приведены в табл. 5.1, указать три возможных набора независимых веществ.
4. В газовой фазе протекают равновесные реакции



Указать независимые вещества. Можно ли взять в качестве независимых веществ C_1 и C_4 ?

5. Для системы, состоящей из K веществ, найти максимальное и минимальное возможное число независимых реакций.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМАХ С НЕИДЕАЛЬНЫМИ ГАЗАМИ

Идеальные газы состоят из атомов или молекул, которые по определению не взаимодействуют между собой и способны обмениваться энергией и импульсом только при соударениях друг с другом. В отличие от идеальных газов молекулы реальных способны взаимодействовать между собой, вследствие чего реальные газы всегда неидеальны. На достаточно больших расстояниях (по сравнению с молекулярными размерами) между молекулами неидеальных газов действуют силы притяжения, а на малых — силы отталкивания. Эти межмолекулярные взаимодействия называются ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Благодаря им неидеальные газы могут изменять свое фазовое состояние — например, сжиматься или переходить в твердое состояние при понижении температуры. Межмолекулярные взаимодействия оказывают влияние на химический процесс и на равновесные состояния. Точный учет межмолекулярных взаимодействий очень труден, поэтому в химической термодинамике разработан формализованный подход к описанию химических процессов с реальными газами, который может быть применен к любым газам с любым характером взаимодействий. Описание этого подхода приведено в следующих подразделах этой главы.

6.1. Уравнения состояния реальных газов

Знание уравнения состояния реального газа и уравнения состояния газовой смеси позволяет получить очень важную информацию о термодинамических параметрах системы. Только при низких давлениях свойства большинства реальных газов достаточно хорошо описываются уравнением состояния идеального газа

$$PV = RT. \quad (6.1)$$

При высоких давлениях оно непригодно. Уравнения, которые описывали бы состояние реальных газов во всем диапазоне изменения параметров, не известны. Тем не менее существует ряд аналитических выражений, которые достаточны в большинстве случаев для практического использования. Рассмотрим некоторые из них.

Уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$(P + a/V^2)(V - b) = RT \quad (6.2)$$

хотя и описывает состояние и газа, и жидкости, но далеко не всегда с необходимой точностью. В частности, для высоких давлений

оно непригодно. Значения параметров a и b для некоторых газов приведены в табл. 6.1.

Гораздо лучше свойства реальных газов в широком диапазоне параметров описывает уравнение **Битти—Бриджмена**:

$$PV^2 = RT [V + B_0(1 - b/V)][1 - C/(VT^3)] - A_0(1 - a/V). \quad (6.3)$$

Значения параметров для ряда газов приведены в табл. 6.2.

Очень простым, хотя и неточным при высоких давлениях, является уравнение **Бертело**:

$$PV = RT \left[1 + \frac{9PT_{кр}}{128P_{кр}T} (1 - 6T_{кр}^2/T^2) \right], \quad (6.4)$$

где $P_{кр}$ и $T_{кр}$ — критические параметры газа (см. разд. 10.8).

Значения критических параметров для ряда веществ приведены в табл. 6.3.

Таблица 6.1. Значения параметров уравнения Ван-дер-Ваальса

n°	Вещество	a , л ² ·бар/моль ²	b , л/бар	n°	Вещество	a , л ² ·бар/моль ²	b , л/бар
1	Аргон	1,345	0,03219	4	Метан	2,253	0,04278
2	Бензол	18	0,11540	5	Диоксид углерода	3,592	0,04267
3	Вода	5,464	0,03049				

Таблица 6.2. Значения параметров уравнения Битти—Бриджмена

n°	Вещество	A_0 , л	$a \cdot 10^3$, л	$B_0 \cdot 10^3$, л	$b \cdot 10^3$, л	$C \cdot 10^{-4}$ л/(л·К ³)
1	Аргон	1,2907	23,28	39,31	0,0	5,99
2	Азот	1,3445	26,17	50,46	-6,91	4,20
3	Кислород	1,4911	25,62	46,24	4,208	4,80
4	Метан	2,2769	18,55	55,87	-15,87	12,83

Таблица 6.3. Значения критических параметров для некоторых веществ

Вещество	$T_{кр}$, К	$P_{кр}$, бар	$V_{кр} \cdot 10^6$, м ³ /моль	Вещество	$T_{кр}$, К	$P_{кр}$, бар	$V_{кр} \cdot 10^6$, м ³ /моль
Гелий	5,19	2,27	57	Диоксид углерода	304,13	74,75	94
Водород	32,97	12,93	65	Этан	305,32	48,72	145,5
Кислород	154,59	50,43	73	Аммиак	405,5	113,5	72
Метан	190,56	45,99	98,60	Вода	647,30	224,13	48

В настоящее время предпочитают описывать свойства реальных газов с помощью **вириальных коэффициентов** B, C, \dots в виде

$$PV = RT(1 + B/V + C/V^2 + D/V^3 + \dots).$$

Коэффициенты B, C, \dots зависят от температуры. Например, полагают, что

$$B(T) = b_1 + b_2/T + b_3/T^2 + b_4/T^3 + b_5/T^4.$$

Значения коэффициента $B(T)$ отрицательны при низких температурах и положительны при высоких. Температура, при которой

$$B(T) = 0,$$

называется **температурой Бойля**.

Экспериментальные данные нередко изображают, пользуясь методом соответственных состояний. В этом методе давление, объем и температуру выражают в относительных единицах значений, характерных для критической точки.

Интересно отметить, что в этих координатах уравнение состояния газа Ван-дер-Ваальса имеет форму, не зависящую от конкретных значений параметров a и b . Действительно, в критической точке (см. разд. 10.8) выполняются следующие соотношения:

$$P_{\text{кр}} = \frac{RT_{\text{кр}}}{V_{\text{кр}} - b} - \frac{a}{V_{\text{кр}}^2},$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{\text{кр}} = -\frac{RT_{\text{кр}}}{(V_{\text{кр}} - b)^2} + \frac{2a}{V_{\text{кр}}^3} = 0,$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{\text{кр}} = 2\frac{RT_{\text{кр}}}{(V_{\text{кр}} - b)^3} - \frac{6a}{V_{\text{кр}}^4} = 0.$$

Отсюда

$$V_{\text{кр}} = 3b, \quad P_{\text{кр}} = a/27b^2, \quad T_{\text{кр}} = 8a/27Rb \quad (6.5)$$

и

$$b = V_{\text{кр}}/3, \quad a = 9/8RT_{\text{кр}}V_{\text{кр}}. \quad (6.6)$$

Подставляя (6.6) в уравнение Ван-дер-Ваальса и переходя к новым переменным:

$$\pi = P/P_{\text{кр}}, \quad \tau = T/T_{\text{кр}}, \quad \delta = V/V_{\text{кр}}, \quad (6.7)$$

получаем

$$\pi \frac{P_{\text{кр}}V_{\text{кр}}}{RT_{\text{кр}}} = \frac{\tau}{\delta - 1/3} - \frac{9}{8\delta^2}. \quad (6.8)$$

Переменные π , τ и δ называются **соответственными**. В критической точке значения всех этих переменных равны единице. Поэтому очевидно, что

$$P_{кр} V_{кр} / RT_{кр} = 3/8. \quad (6.9)$$

Следовательно, уравнение (6.8) с учетом (6.9) будет иметь вид

$$\pi = \frac{8}{3} \frac{\tau}{\delta - 1/3} - \frac{3}{\delta^2}, \quad (6.10)$$

в котором конкретные параметры a и b не содержатся. Таким образом, все газы должны описываться в соответственных координатах одним и тем же уравнением. Эксперимент не подтверждает справедливости уравнения (6.10) в широких интервалах соответственных параметров. Тем не менее для большинства газов в соответственных координатах получаются почти одинаковые зависимости. Некоторые отличия наблюдаются для водорода, гелия и неона, для которых вместо истинных значений π и τ в уравнении (6.10) необходимо использовать эффективные, равные

$$\pi = P/(P_{кр} + 8), \quad \tau = T/(T_{кр} + 8),$$

где давление выражено в атмосферах, температура — в градусах Кельвина.

Для описания состояния реального газа иногда применяют численное представление. Для этого используют такие величины:

а) **изобарный коэффициент сжатия**:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P,$$

б) **изотермический коэффициент сжатия**:

$$\beta = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T;$$

в) **изохорический коэффициент давления**:

$$\gamma = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V.$$

Довольно часто экспериментальные данные изображают зависимостью **сжимаемости** Z

$$Z = PV/RT$$

от P при различных значениях параметра τ :

$$Z = Z(\pi, \tau).$$

6.2. Летучесть

Рассмотрим химические равновесия в системе, состоящей из неидеальных газов. Прежде всего обратимся к изучению термодинамических свойств одного неидеального газа. При изотермическом процессе изменение ΔG в зависимости от давления неидеального газа описывается уравнением*

$$\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} \bar{V} dP. \quad (6.11)$$

Если газ неидеален, то результат интегрирования будет отличаться от величины $RT \ln(P_2/P_1)$. Для вычисления интеграла (6.11) нужно знать зависимость \bar{V} от давления. Эту зависимость можно аппроксимировать какой-либо функцией, достаточно точно описывающей поведение газа в интервале давлений от P_1 до P_2 . Однако для разных газов эти функции могут довольно сильно различаться, поэтому результат интегрирования также будет принимать разный вид. Следовательно, единую для всех газов математическую форму описания равновесия найти не удастся.

Во избежание этого разнообразия было предложено считать, что результат вычисления интеграла в (6.11) для неидеального газа имеет такую же математическую форму, как и в случае идеального газа, но только вместо давления следует употреблять параметр состояния летучесть, или фугитивность f :

$$\int_{P_1}^{P_2} \bar{V} dP = RT \ln(f_2/f_1). \quad (6.12)$$

Размерность летучести совпадает с размерностью давления. Каждому значению давления газа можно сопоставить значение летучести:

$$f = \gamma P, \quad (6.13)$$

где γ — коэффициент летучести.

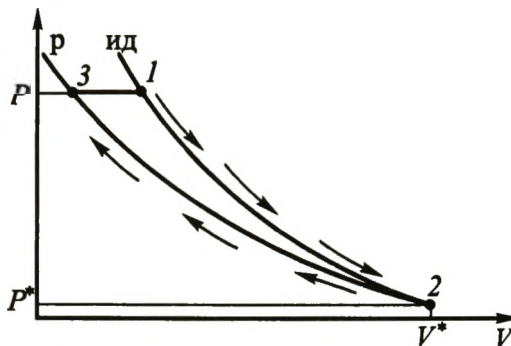
Коэффициент летучести является функцией от T и P . При высоких давлениях или низких температурах значения летучести и давления могут сильно различаться.

Зависимости летучести диоксида углерода (60°C) и водорода (-75°C) от давления:

P , бар	25	50	100	200	300
$f(\text{CO}_2)$, бар	23,2	42,8	70,4	91	112
$f(\text{H}_2)$, бар	25,4		107,3	232,5	380

* Здесь и далее черта над символом означает, что рассматриваемая величина относится к одному молю.

Рис. 6.1. Переход от состояния идеального газа (точка 1) к состоянию реального (точка 2)



Для расчета f воспользуемся следующим соображением: при уменьшении давления реального газа его свойства все более приближаются к свойствам идеального газа. Поэтому можно считать, что

$$f/P \rightarrow 0 \rightarrow P$$

и что при некотором очень малом давлении P^* можно принять

$$f = f^* = P^*.$$

Рассмотрим изотермический переход газа из идеального состояния (оно изображено точкой 1 на рис. 6.1) в реальное (точка 3) при одном и том же давлении P . Сущность этого процесса заключается в равновесном включении внутримолекулярных взаимодействий. Для его проведения сначала расширим идеальный газ до давления P^* по изотерме идеального газа (путь 1 → 2, рис. 6.1), а затем сожмем до давления P , но по изотерме реального газа (путь 2 → 3, рис. 6.1).

Изменение ΔG в этом процессе

$$\Delta G(\text{ид} \rightarrow \text{р}) = G - G_{\text{ид}}. \quad (6.14)$$

Для вычисления G и $G_{\text{ид}}$ — энергий Гиббса реального и идеального газов — в качестве точки отсчета можно воспользоваться состоянием, обозначенным на рис. 6.1 точкой 2, в котором $f^* = P^*$ и свойства реального и идеального газов тождественны. Энергию этого состояния примем за нуль отсчета. Тогда

$$G = \int_{P^*}^P \bar{V} dP, \quad G_{\text{ид}} = \int_{P^*}^P \bar{V}_{\text{ид}} dP, \quad (6.15)$$

где \bar{V} и $\bar{V}_{\text{ид}}$ — молярные объемы реального и идеального газов соответственно.

Отсюда для $\Delta G(\text{ид} \rightarrow \text{р})$ получаем

$$\Delta G(\text{ид} \rightarrow \text{р}) = \int_{P^*}^P (\bar{V} - \bar{V}_{\text{ид}}) dP = - \int_{P^*}^P (RT/P - \bar{V}) dP, \quad (6.16)$$

где произведена замена $\bar{V}_{\text{ид}}$ на RT/P .

В то же время, используя определение (6.12) для f , легко вычислить интеграл в (6.16):

$$\Delta G(\text{ид} \rightarrow p) = RT \ln(f/f^*) - RT \ln(P/P^*). \quad (6.17)$$

Учитывая, что $f^* = P^*$, получаем

$$\Delta G(\text{ид} \rightarrow p) = G - G_{\text{ид}} = RT \ln(f/P) = RT \ln \gamma. \quad (6.18)$$

Сравнивая (6.18) и (6.16) и полагая значение P^* равным нулю, находим

$$RT \ln(f/P) = RT \ln \gamma = - \int_0^P \alpha dP, \quad (6.19)$$

где

$$\alpha = RT/P - \bar{V}. \quad (6.20)$$

Таким образом,

$$RT \ln f = RT \ln P - \int_0^P \alpha dP. \quad (6.21)$$

Выражение (6.21) позволяет уяснить смысл коэффициента летучести: его величина прямо связана с изменением ΔG в обратимом процессе перехода системы из идеального состояния в реальное при постоянных значениях T и P . Величина $-RT \ln \gamma$ численно равна полезной работе, которую можно было бы получить в этих условиях в результате перехода газа из идеального состояния в реальное.

Заметим, что, используя формулу (6.18), можно легко рассчитать изменение разнообразных термодинамических параметров в процессе перехода от гипотетического идеального газа к реальному при условии постоянства температур и давления (состояния 1 и 3 на рис. 6.1). Учитывая, что G — характеристическая функция, получаем

$$\begin{aligned} G - G_{\text{ид}} &= RT \ln \gamma, \\ S - S_{\text{ид}} &= -R [\ln \gamma + T(\partial \ln \gamma / \partial T)_P], \\ A - A_{\text{ид}} &= RT [\ln \gamma - P(\partial \ln \gamma / \partial P)_T], \\ H - H_{\text{ид}} &= -RT^2(\partial \ln \gamma / \partial T)_P, \\ U - U_{\text{ид}} &= -RT [P(\partial \ln \gamma / \partial P)_T + T(\partial \ln \gamma / \partial T)_P], \\ V - V_{\text{ид}} &= RT(\partial \ln \gamma / \partial P)_T, \\ C_P - C_{P_{\text{ид}}} &= -RT [2(\partial \ln \gamma / \partial T)_P + T(\partial^2 \ln \gamma / \partial T^2)_P]. \end{aligned} \quad (6.22)$$

Величину f нетрудно рассчитать, если известно уравнение состояния реального газа. Дифференцируя выражение (6.21) по P , находим

$$RT(\partial \ln f / \partial P)_T = V. \quad (6.23)$$

Следовательно, если уравнение состояния реального газа позволяет явно выразить V как функцию P , то задача вычисления f сводится к интегрированию уравнения (6.23). Если этого сделать нельзя, можно использовать другое выражение, учитывая, что

$$(\partial \ln f / \partial P)_T = (\partial \ln f / \partial V)_T (\partial V / \partial P)_T. \quad (6.24)$$

Отсюда получаем второе уравнение для вычисления величины f :

$$(\partial \ln f / \partial V)_T = (V / RT) (\partial P / \partial V)_T. \quad (6.25)$$

Рассмотрим два примера для расчета летучести.

Пример 1. Газ подчиняется уравнению Бертело (6.4). Оно позволяет в явной форме выразить V как функцию от T и P :

$$V = RT / P + \frac{9RT_{\text{кр}}}{128P_{\text{кр}}} (1 - 6T_{\text{кр}}^2 / T^2).$$

Подставляя последнее выражение в формулу (6.23) и интегрируя его, получаем

$$\ln f = \ln P + \frac{9PT_{\text{кр}}}{128P_{\text{кр}}T} (1 - 6T_{\text{кр}}^2 / T^2) + \varphi(T),$$

где $\varphi(T)$ — некоторая функция температуры.

Однако учитывая, что при $P \rightarrow 0$ $f \rightarrow P$, находим, что $\varphi(T) = 0$. Следовательно, в случае газа, подчиняющегося уравнению Бертело,

$$\ln f = \ln P + \frac{9PT_{\text{кр}}}{128P_{\text{кр}}T} (1 - 6T_{\text{кр}}^2 / T^2).$$

Отсюда находим

$$\ln \gamma = \frac{9PT_{\text{кр}}}{128P_{\text{кр}}T} (1 - 6T_{\text{кр}}^2 / T^2).$$

Уравнение Бертело неточно описывает поведение реальных газов, но из-за простоты его можно использовать для полуколичественных и качественных оценок. В табл. 6.4 приведены значения γ , ΔG° и $\Delta G(\text{ид} \rightarrow \text{р}) = RT \ln \gamma$ для H_2 и NH_3 при различных температурах и давлениях, рассчитанные по уравнению Бертело.

Как видно, при малых давлениях отклонения параметров реальных газов от идеальных невелики. Заметим, что для большинства газов поправки малы при стандартных условиях. Это очень важное обстоятельство позволяет в большинстве случаев пренебречь отличием реальных газов от идеальных при стандартных ус-

Таблица 6.4. Значения коэффициента летучести γ и энергии Гиббса при переходе от гипотетического идеального состояния к реальному $\Delta G(\text{ид} \rightarrow \text{р})$ для H_2 и NH_3 .
(Значения рассчитаны в предположении применимости уравнения Бертелло)

T, K	$P, \text{бар}$	$\gamma(\text{H}_2)$	$\Delta G(\text{ид} \rightarrow \text{р}),$ Дж/моль(H_2)	$\gamma(\text{NH}_3)$	$\Delta G(\text{ид} \rightarrow \text{р}),$ Дж/моль(NH_3)
298,15	1	1,00	1,38	0,992	-21,09
1000	1	1,00	1,49	1,00	0,028
298,15	100	1,057	138	0,427	-2109
1000	100	1,018	149	1,00	2,80

ловиях. При высоких давлениях эти отклонения увеличиваются, но с ростом температуры они уменьшаются.

Ниже приведен явный вид выражений (6.22) для газа, подчиняющегося уравнению Бертелло:

$$\begin{aligned}
 G - G_{\text{ид}} &= \frac{9}{128} RT_{\text{кр}} \frac{P}{P_{\text{кр}}} (1 - 6T_{\text{кр}}^2/T^2), \\
 S - S_{\text{ид}} &= -\frac{27}{32} R \frac{T_{\text{кр}}^3}{T^3} \frac{P}{P_{\text{кр}}}, \\
 A - A_{\text{ид}} &= 0, \\
 H - H_{\text{ид}} &= \frac{9}{128} RT_{\text{кр}} \frac{P}{P_{\text{кр}}} (1 - 6T_{\text{кр}}^2/T^2), \quad (6.26) \\
 U - U_{\text{ид}} &= -\frac{27}{32} R \frac{T_{\text{кр}}^3}{T^2} \frac{P}{P_{\text{кр}}}, \\
 V - V_{\text{ид}} &= \frac{9}{128} RT_{\text{кр}} \frac{1}{P_{\text{кр}}} (1 - 6T_{\text{кр}}^2/T^2), \\
 C_P - C_{P\text{ид}} &= \frac{81}{32} R \frac{T_{\text{кр}}^3}{T^2} \frac{P}{P_{\text{кр}}}.
 \end{aligned}$$

Приведенные формулы используются при составлении термодинамических таблиц.

Пример 2. Реальный газ подчиняется уравнению

$$PV = RT [1 + B(T)/V].$$

В этом случае для расчета летучести воспользуемся уравнением (6.25), тогда

$$(\partial \ln f / \partial V)_T = - (1/V + 2B(T)/V^2).$$

Интегрируя это уравнение, получаем

$$\ln f = -\ln V + 2B(T)/V + \varphi(T).$$

При расширении газа до бесконечности (при $V \rightarrow \infty$ и $P \rightarrow 0$) $f \rightarrow P$ и, следовательно, $\ln(PV) \rightarrow \varphi(T)$. Поскольку при $P \rightarrow 0$ газ становится идеальным, воспользовавшись уравнением идеального газа, получаем

$$\varphi(T) = \ln(RT).$$

Таким образом,

$$\ln f = \ln(RT/V) + 2B(T)/V.$$

6.3. Химический потенциал реального газа

Применение понятия летучести не ограничивается его использованием для вычисления интеграла $\int_{P_1}^{P_2} \bar{V} dP$ реального газа. Это

понятие оказывается важным и для определения химического потенциала реального газа. По аналогии с идеальным газом химический потенциал реального газа обычно записывают следующим образом:

$$\mu = \mu^\circ(T) + RT \ln(f/f_0) = \mu^\circ(T) + RT \ln f, \quad (6.27)$$

где в качестве стандартного состояния взято состояние идеального газа с летучестью $f_0 = 1$ бар.

Принято считать, что стандартным состоянием для реального газа при любой температуре T является состояние гипотетического идеального газа при $f_0 = P_0 = 1$ бар, в которое система может попасть в результате гипотетического равновесного процесса исключения межмолекулярных взаимодействий.

При температуре T_0 стандартным будет состояние, обозначенное на рис. 6.2 цифрой 1, а при температуре T оно обозначено цифрой 2. Переход от стандартного состояния (точка 2) в реальное (точка 5) осуществляется описанным выше способом: сначала газ расширяют по изотерме идеального газа до давления P^* (путь 2 \rightarrow 6), а затем сжимают по изотерме реального газа до давления P (путь 6 \rightarrow 5). Итак, энергия Гиббса состояния реального газа при температуре T и давлении P отличается от энергии Гиббса в стандартном состоянии на величину ΔG процесса:

$$\Delta G(\text{ид} \rightarrow \text{р}) = \Delta G(2 \rightarrow 5) = RT \ln(f_5/f_2) = RT \ln f_5. \quad (6.28)$$

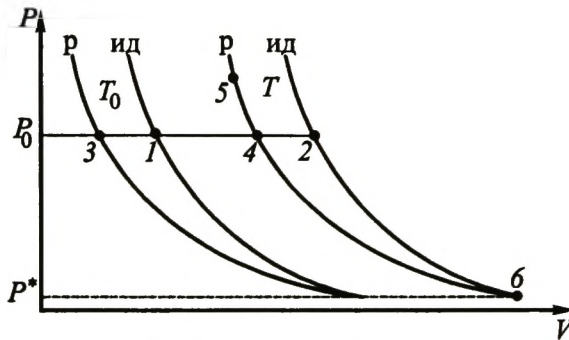


Рис. 6.2. Переход из состояния при стандартных условиях (точка 1) в реальное (точка 5)

В этом случае выражение для ΔG в процессе сжатия (расширения) реального газа полностью аналогично соответствующему выражению для идеального газа.

Поскольку значение ΔG образования газа при стандартных условиях (точка 1) $\Delta G^\circ(T_0)$, а изменение ΔG при переходе газа из состояния 1 в состояние 2 равно $\Delta G^\circ(T_0 \rightarrow T)$, для химического потенциала газа в состоянии, изображаемом точкой 5, получим

$$\mu = \Delta G^\circ(T_0) + \Delta G^\circ(T_0 \rightarrow T) + RT \ln f. \quad (6.29)$$

Так как первые два слагаемых от давления не зависят, уравнение (6.29) переходит в (6.27), если через $\mu^\circ(T)$ обозначить величину

$$\mu^\circ(T) = \Delta G^\circ(T_0) + \Delta G^\circ(T_0 \rightarrow T). \quad (6.30)$$

Рассмотрим особенности величин $\Delta G^\circ(T_0)$ и $\Delta G^\circ(T_0 \rightarrow T)$. Величина $\Delta G^\circ(T_0)$ представляет собой стандартную энергию Гиббса образования рассматриваемого вещества $A_{\text{ид}}$ при стандартных условиях из простых базисных веществ B_k :

$$\sum_k \nu_k (B_k)_{\text{ид}} = A_{\text{ид}},$$

где $A_{\text{ид}}$ и $(B_k)_{\text{ид}}$ — вещества в гипотетическом идеальном состоянии.

Если значение энергии образования Гиббса $\Delta G(T_0)$ для **реального** вещества A из **реальных** простых базисных веществ B_k известно, например, из эксперимента, то стандартное табличное значение $\Delta G^\circ(T_0)$ легко рассчитать, проведя следующий цикл преобразований:

$$\frac{\begin{array}{l} \sum_k \nu_k B_k = A \quad \Delta G(T_0) \\ \sum_k \nu_k (B_k)_{\text{ид}} = \sum_k \nu_k B_k \quad -RT_0 \sum_k \nu_k \ln \gamma_k(T_0, P_0) \quad (\nu_k < 0) \\ A = A_{\text{ид}} \quad -RT_0 \ln \gamma_A(T_0, P_0) \end{array}}{\sum_k \nu_k (B_k)_{\text{ид}} = A_{\text{ид}} \quad \Delta G^\circ(T_0)},$$

где γ_k — коэффициент летучести вещества B_k .

Отсюда получаем

$$\Delta G^\circ(T_0) = \Delta G(T_0) - RT_0 \ln \gamma_A(T_0, P_0) - RT_0 \sum_{\kappa} \nu_{\kappa} \ln \gamma_{\kappa}(T_0, P_0), \quad (6.31)$$

где $\nu_{\kappa} < 0$.

Если простые вещества близки к идеальным, то для величины $\Delta G^\circ(T_0)$ справедливо приближенное выражение

$$\Delta G^\circ(T_0) = \Delta G(T_0) - RT_0 \ln \gamma_A(T_0, P_0). \quad (6.32)$$

Как видно из табл. 6.4, различия $\Delta G^\circ(T_0)$ и $\Delta G(T_0)$ часто незначительны по сравнению со значением $\Delta G^\circ(T_0)$, или с величиной кинетической энергии молекул, равной $1,5RT_0 = 3718,4$ Дж/моль, поэтому без больших ошибок можно в большинстве случаев полагать, что

$$\Delta G^\circ(T_0) \approx \Delta G(T_0).$$

Следовательно, за стандартное состояние в этой ситуации можно принять реальное состояние газа. В точных расчетах эти различия, конечно, учитывают.

До сих пор мы обсуждали величину энергии Гиббса в стандартном состоянии при стандартных условиях. Будем также полагать, что наряду с величиной $\Delta G^\circ(T_0)$ для вещества А известны при стандартных условиях стандартные значения энтальпии и энтропии образования, которые также можно рассчитать с использованием формул (6.22) и только что рассмотренного термодинамического цикла (для расчета значения энтропии $S^\circ(T_0)$ применяют не весь цикл, а только реакцию $A_{\text{ид}} = A$). Заметим, что, как правило, для расчета стандартных табличных величин используют не общие формулы типа (6.22), а выражения (6.26), которые получены на основании уравнения Бертелло.

Перейдем к рассмотрению следующего этапа вычисления химического потенциала газа, связанного с переходом системы из стандартного состояния при стандартных условиях (состояние, изображаемое точкой 1 на рис. 6.2) в стандартное состояние при температуре T , отличной от T_0 (состояние, изображаемое точкой 2 на рис. 6.2). Как и ранее, рассмотрим суммарное изменение $\Delta G^\circ(T)$, равное

$$\Delta G^\circ(T) = \Delta G^\circ(T_0) + \Delta G^\circ(T_0 \rightarrow T) = \Delta H_{\text{ид}}^\circ(T) - T S_{\text{ид}}^\circ(T).$$

Величина $\Delta H_{\text{ид}}^\circ$ равна

$$\Delta H_{\text{ид}}^\circ(T) = \Delta H_{\text{ид}}^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T C_{P \text{ид}}^\circ(T) dT,$$

$$\Delta S_{\text{ид}}^\circ(T) = \Delta S_{\text{ид}}^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T C_{P \text{ид}}^\circ(T)/T dT.$$

Для расчета $\Delta H_{\text{ид}}^\circ(T)$ и $S_{\text{ид}}^\circ(T)$ необходимо знать величину $C_{P \text{ид}}^\circ(T)$ — теплоемкость идеального гипотетического газа, которая обычно не известна. Если использовать реальное значение C_P вместо $C_{P \text{ид}}^\circ$, погрешность будет невелика. Ее можно определить, переписав последние выражения в виде

$$\Delta H_{\text{ид}}^\circ(T) = \Delta H_{\text{ид}}^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T C_P dT - \int_{T_0}^T (C_P - C_{P \text{ид}}^\circ) dT,$$

$$S_{\text{ид}}^\circ(T) = S_{\text{ид}}^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T C_P/T dT - \int_{T_0}^T (C_P - C_{P \text{ид}}^\circ)/T dT.$$

Итак, получаем

$$\Delta G^\circ(T) = \Delta H_{\text{ид}}^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T C_{P\text{д}} dT - T \left[S_{\text{ид}}^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T C_{P\text{д}}/T dT \right] + \delta G^\circ(T), \quad (6.33)$$

$$\delta G_{\text{ид}}^\circ(T) = - \left[\int_{T_0}^T (C_{P\text{д}} - C_{P\text{ид}}^\circ) dT - T \int_{T_0}^T (C_{P\text{д}} - C_{P\text{ид}}^\circ)/T dT \right]. \quad (6.34)$$

Величина $\delta G^\circ(T)$ представляет собой погрешность в расчете $\Delta G^\circ(T)$, если вместо значений $C_{P\text{ид}}^\circ$ для идеального газа использовать реальные значения C_P . Подставляя в выражение для $\delta G^\circ(T)$ формулы (6.22), получаем

$$\delta G^\circ(T) = RT \ln \frac{\gamma(T_0)}{\gamma(T)} + RT_0 \left[\frac{\partial \ln \gamma(T_0)}{\partial T} \right]_P (T - T_0). \quad (6.35)$$

Используя уравнение Бертелло, находим

$$\delta G^\circ(T) = - \frac{81}{32} R \frac{T_{\text{кр}}}{T_0^2} \frac{P}{P_{\text{кр}}} (1/2 - T/3T_0 - T_0^2/6T^2). \quad (6.36)$$

Ниже приведены значения $\Delta G^\circ(T_0 \rightarrow T)$ и $\delta G^\circ(T)$ для стандартного состояния при $T = 1000 \text{ К}$ и $P_0 = 1 \text{ атм}$

Вещество	H_2	NH_3
$\Delta G(T_0 \rightarrow T)$, кД/моль	-1064	-156,2
$\delta G^\circ(T)$, Дж/моль	1,64	89,7

Видно, что поправки в расчетах за счет слагаемого $\delta G^\circ(T)$ невелики, например для аммиака они не превышают 0,05%. Поэтому в большинстве случаев можно использовать реальные значения теплоемкостей.

Итак, химический потенциал реального газа равен

$$\mu = \mu^\circ(T) + RT \ln f, \quad (6.37)$$

где значения $\mu^\circ(T)$ находят из эксперимента или рассчитывают обобщенным выше путем.

6.4. Химические равновесия в реальных газах

В разд. 6.1 были показаны пути нахождения летучести чистого неидеального газа. Однако в химических системах газы часто находятся в смеси друг с другом. Тогда летучесть газа будет зависеть не только от его собственной концентрации, но и от химической природы и количества других газов. В принципе для определения величины f_i здесь можно поступить следующим образом. Сначала рассматриваемый i -й газ из состояния, изображаемого точкой 2 на рис. 6.2, переведем в состояние, изображаемое точкой б, в которой $f_i^* = P_i^*$. Затем смесь газов при сохранении количеств каждого из компонентов расширим так, чтобы парциальное давление рассматриваемого газа тоже равнялось P_i^* при полном давлении P^* .

Далее введем небольшое количество чистого i -го газа в смесь при $P^* = \text{const}$ и опять сожмем смесь от давления P^* до давления P . Зная изменение ΔG на каждом этапе, можно определить химический потенциал неидеального газа в смеси. Однако эта процедура требует либо экспериментального решения, либо детального знания уравнения состояния смеси.

Поэтому коэффициенты летучестей газов в смесях при отсутствии детальной информации часто рассчитывают по приближенному правилу Льюиса и Ренделла:

$$f_i = f_i' X_i = P \gamma_i(P) X_i, \quad (6.38)$$

где X_i — мольная доля i -го газа; f_i' и $\gamma_i(P)$ — летучесть и коэффициент летучести чистого i -го газа при давлении, равном полному давлению P в смеси.

Это означает принятие допущения, что взаимодействие различных молекул А и В в смеси эквивалентно взаимодействию молекул А...А (или В...В), в зависимости от того, что вычисляется — γ_A или γ_B .

Для определения γ_i в рамках схемы Льюиса и Ренделла поступают так. Для каждого i -го газа по (6.7) находим значения параметров π_i и τ_i . Заметим, что в (6.7) в качестве P входит полное давление смеси. Используя значения этих параметров и справочные таблицы, находим значения $\gamma_i(\pi_i, \tau_i)$.

Если известны коэффициенты летучести отдельных газов в смеси, то для равновесной ситуации получаем, используя уравнения (6.27) и (3.20),

$$K_f = \exp[-\Delta G^\circ(T)/RT] = \prod_i f_i^{\nu_i} = \prod_i P_i^{\nu_i} \prod_i \gamma_i^{\nu_i} = K_P K_\gamma, \quad (6.39)$$

где

$$K_P = \prod_i P_i^{\nu_i}, \quad K_\gamma = \prod_i \gamma_i^{\nu_i}, \quad \Delta_r G^\circ(T) = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T). \quad (6.40)$$

Обычно полагают, что парциальное давление i -го газа в смеси прямо пропорционально его мольной доле:

$$P_i = P X_i. \quad (6.41)$$

Если реакция происходит при постоянном давлении, равном P , то, используя (6.39) и (6.41), можно записать

$$K_f = \frac{P^{\Delta \nu}}{(N_0 + \xi \Delta \nu)^{\Delta \nu}} K_\gamma \prod_i (n_{i0} + \xi \nu_i)^{\nu_i}. \quad (6.42)$$

Уравнение (6.42) позволяет рассчитать глубину реакции ξ .

Значения $\Delta_r G^\circ$ реакции можно экспериментально определить, изучая зависимость K_p от давления и экстраполируя эту зависимость на нулевое полное давление.

6.5. Активность

Активность — очень удобное понятие при работе с неидеальными системами. Активностью называется отношение летучести в реальном состоянии f к летучести в стандартном состоянии f_0 при одинаковой температуре:

$$a = f/f^\circ. \quad (6.43)$$

Для газов $f^\circ = 1$, поэтому для них

$$a = f. \quad (6.44)$$

Химический потенциал вещества с учетом активности выглядит следующим образом:

$$\mu = \mu^\circ(T) + RT \ln a, \quad (6.45)$$

где μ° — стандартный химический потенциал при $a = 1$.

Константа равновесия химической реакции, записанная через активности,

$$K_a = \exp[-\Delta_r G^\circ(T)/RT] = \prod_i a_i^{\nu_i}. \quad (6.46)$$

Для газов в силу (6.44)

$$K_a = K_f. \quad (6.47)$$

6.6. Самостоятельные упражнения

1. Найти выражение летучести для газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса.

2. Показать, что при малом и постоянном значении коэффициента $a = RT/P - V$ летучесть равна $f = P^2/P_{ид}$, где P — реальное давление, $P_{ид}$ — давление идеального газа при тех же значениях параметров T и V , что и у реального газа.

3. Чему равна максимальная полезная работа реакции в системе с неидеальными газами?

4. Предложить процедуру расчета равновесного состава в системе неидеальных реагирующих газов при постоянных объеме и температуре.

5. Получить выражение для расчета табличных значений $\Delta H^\circ(T_0)$ и $S^\circ(T_0)$ для газообразного вещества, если известна энтальпия образования реального соединения из реальных простых веществ.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СТАТИСТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ В ИДЕАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

7.1. Статсуммы

7.1.1. Основные определения

Успехи квантовой механики в начале XX века дали толчок развитию статистической физики, а в дальнейшем и применению ее в различных термодинамических расчетах. Статистическая физика позволила рассчитывать такие термодинамические функции, как энтропия, все термодинамические потенциалы, теплоемкость, константа равновесия и др., опираясь только на знание молекулярных и атомных констант: массы атомов, молекул, расстояния между атомами, частот колебаний и т. д., в то время как в классической (феноменологической) термодинамике требуется знание многих величин, полученных в результате длительных экспериментальных исследований.

Вся статистическая физика базируется на микроканоническом и каноническом распределениях Гиббса. Большое каноническое распределение Гиббса сводится к тому, что вероятность W_i найти систему с энергией E_i пропорциональна экспоненте в степени $(-E_i/kT)$:

$$W_i \sim \Omega_i \exp(-E_i/kT),$$

где Ω_i – статистический вес i -го энергетического состояния системы.

Считается, что все i -е состояния с данной энергией E_i равновероятны. Вероятность нахождения системы в i -м состоянии можно найти, учитывая, что вероятность найти систему во всем диапазоне доступных энергий равна единице:

$$W_i = \Omega_i \exp(-E_i/kT) / \sum_i \Omega_i \exp(-E_i/kT) = \Omega_i \exp(-E_i/kT) / Q,$$

где величина Q называется **статистической суммой**:

$$Q = \sum_i \Omega_i \exp(-E_i/kT). \quad (7.1)$$

Статсумма играет исключительно важную роль в термодинамике, поскольку расчет разнообразных термодинамических величин начинается с вычисления статсуммы.

Если система состоит из N невзаимодействующих одинаковых частей (молекул), то для нее

$$Q = q^N / N!,$$

где q – статистическая сумма одной частицы:

$$q = \sum_i g_i \exp(-\epsilon_i / kT),$$

где g_i и ϵ_i – статистический вес и энергия i -го уровня энергии молекулы.

Известно, что полная энергия молекулы может быть распределена между отдельными ее видами: поступательной, вращательной, колебательной, электронной. Все эти виды энергии в общем случае дискретны. Расстояние между электронными уровнями энергии обычно составляют 1–5 эВ ($10\,000$ – $50\,000\text{ см}^{-1}$), между колебательными – 0,1–0,4 эВ (1000 – 4000 см^{-1}), между вращательными 10–100 см^{-1} ($1\text{ см}^{-1}/\text{молекула} = 11,972\text{ Дж/моль}$). Квантование поступательных степеней свободы зависит от объема системы, и для объемов около 1 см^3 расстояние между уровнями настолько малы, что распределение уровней можно считать непрерывным. Если объем мал (наночастицы), то расстояние между уровнями энергии поступательного движения могут быть сопоставимы с вращательными и колебательными квантами энергии.

Для многих целей достаточно хорошим приближением является предположение о независимости отдельных видов энергии молекулы. В этом случае полная энергия i -го уровня представляет собой сумму отдельных видов энергии, а статсумма представляет собой произведение статсумм, соответствующих отдельным типам движения:

$$\epsilon_i = \epsilon_{i\text{ пост}} + \epsilon_{i\text{ вр}} + \epsilon_{i\text{ кол}} + \epsilon_{i\text{ эл}}, \quad (7.2)$$

$$q = q_{\text{пост}} q_{\text{вр}} q_{\text{кол}} q_{\text{эл}} q_{\text{яд.сп}}. \quad (7.3)$$

В последнее выражение добавлена статсумма $q_{\text{яд.сп}}$, связанная с ядерным спиновым вырождением системы.

Если за начало отсчета энергии выбрать значение, соответствующее наименьшему энергетическому состоянию, то статсумма отдельного вида движения будет характеризовать число уровней энергии, заселенных при данной температуре. Полная статсумма будет характеризовать полное число уровней энергии, заселенных при данной температуре.

Рассмотрим выражения для различных статсумм. Заметим, что в соответствии с (7.1) статсуммы безразмерны.

7.1.2. Поступательная статсумма

Величина $q_{\text{пост}}$ рассчитывается по следующей формуле:

$$q_{\text{пост}} = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V = \left(\frac{2\pi M k T}{h^2 N_A} \right)^{3/2} V, \quad (7.4)$$

где V – объем, в котором находятся молекулы; m – масса молекулы; M – молекулярная масса; N_A – число Авогадро; h – постоянная Планка; k – постоянная Больцмана.

Подставляя в (7.4) численные значения, находим

$$q_{\text{пост}} = 5,943 \cdot 10^{30} (MT)^{3/2} V, \quad (7.5)$$

где M в кг/моль, V в м³, или

$$q_{\text{пост}} = 5,943 \cdot 10^{27} (MT)^{3/2} V,$$

где M в кг/моль, V в л.

Например, для атома водорода при $T = 298,15$ К и $V = 10^{-6}$ м³

$$q_{\text{пост}} = 9,675 \cdot 10^{23}.$$

В дальнейшем нас часто будут интересовать величины, отнесенные к одному молю идеального газа, находящемуся в стандартном состоянии при $P = 1$ бар. В этом случае нужно в выражение для $q_{\text{пост}}$ (7.5) подставить для V его значение в м³ при температуре T :

$$V = RT/P = 8,315 \cdot 10^{-5} T.$$

Тогда выражение (7.5) для $q_{\text{пост}}$ одной частицы приобретает вид

$$q_{\text{пост}} = 4,941 \cdot 10^{26} M^{3/2} T^{5/2}. \quad (7.6)$$

Значения $q_{\text{пост}}$, рассчитанные по (7.6) для атома кислорода, приведены ниже:

T , К	298,15	500	1000	1500
$Q \cdot 10^{-30}$	1,53	5,59	31,6	87,1

Заметим, что если $P \neq 1$ атм, то

$$q_{\text{пост}} = 4,941 \cdot 10^{26} M^{3/2} T^{5/2} / P.$$

7.1.3. Вращательная статсумма

Вращательные уровни энергии жестких линейных молекул (ротатор) описываются выражением

$$\epsilon_{i \text{ вр}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J + 1),$$

где I – момент инерции молекулы, который часто задается в единицах 10^{-47} кг · м²; J – вращательное квантовое число, принимающее целочисленные значения 0, 1, 2 ...

При этом статвес каждого уровня равен $(2J + 1)$. Напомним, что молекула называется **жесткой**, если ее моменты инерции не зависят от ее энергетического состояния. В большинстве случаев предположение о жестких молекулах оказывается оправданным.

Для жестких линейных молекул вращательная статсумма (высокие температуры) имеет вид

$$q_{\text{вр}} = 8\pi^2 IkT / \sigma h^2, \quad (7.7)$$

где σ – число симметрии, равное числу различных положений молекулы (не поворотов!), в которых молекула совпадает сама с собой и в которые она может попасть только путем вращений ее как целого (отражения, зеркальные повороты и инверсия не рассматриваются).

Введение числа σ связано с эффектами взаимодействия ядерных спинов и вращения из-за тождественности ядер. Реально это приводит к тому, что число вращательных состояний у молекул с тождественными ядрами в σ раз меньше, чем у аналогичной молекулы с различными ядрами. Для симметричных линейных молекул число $\sigma = 2$, например для H_2 , N_2 , O_2 , HCCN , а для линейных несимметричных молекул σ равно единице, например для HCl , HD , HCCD .

Подставляя в (7.7) численные значения, находим

$$q_{\text{вр}} = 2,4828 \cdot 10^{-2} IT / \sigma,$$

где I – момент инерции в единицах 10^{-47} кг · м².

Ниже приведены параметры молекул H_2 и O_2 :

	H_2	O_2
Равновесное межъядерное расстояние r_e , нм	0,0741	0,1207
Момент инерции I , 10^{-47} кг · м ²	0,46	19,35

и вращательные статсуммы при разных температурах:

T , К	298,15	1000	2000
$q_{\text{вр}}$ для H_2	1,70	5,71	11,42
для O_2	71,6	240,2	480,4

Для жестких нелинейных молекул (высокие температуры)

$$q_{\text{вр}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{3/2} (I_1 I_2 I_3)^{1/2}, \quad (7.8)$$

где I_1, I_2, I_3 – главные моменты инерции молекул.

Подставляя численные значения, находим

$$q_{\text{вр}} = 6,9342 \cdot 10^{-3} T^{3/2} (I_1 I_2 I_3)^{1/2} / \sigma,$$

где величины I_i в единицах 10^{-47} кг · м². В качестве примера приведем вращательные статсуммы CH_4 и CCl_4 , для которых моменты инерции в единицах 10^{-47} кг · м² равны 5,336 и 490,175 соответственно. Число симметрии для этих молекул $\sigma = 12$:

$T, \text{ К}$	298,15	1000	2000
$q_{\text{вр}}$ для CH_4	36,7	225,3	637,10
для CCl_4	32284	198310	560900

В случае произвольной молекулы число σ можно легко найти, если известна группа симметрии молекулы. Например, CH_4 имеет группу симметрии T_d . В группе T_d операции симметрии, включающие только вращения, таковы: $E, 8C_3, 3C_2$. Следовательно, имеется 12 различных положений и $\sigma = 12$.

Ниже приведены значения σ для молекул, относящихся к различным группам симметрии:

Группа симметрии.....	C_{2v}	C_{3v}	C_{4v}	C_{6v}	D_{2h}	D_{3h}	D_{4h}	D_{6h}	T_d	O_h
σ	2	3	4	6	4	6	8	12	12	24

Число σ можно найти и не пользуясь теорией групп. В этом случае необходимо сосчитать путем перебора все различные положения, в которых молекула совмещается сама с собой. Для определения числа σ не следует привлекать представлений об эквивалентных осях вращения, так как это в принципе неверный подход, способный привести к ошибкам. Например, в случае метана имеется четыре эквивалентные оси, проходящие через четыре связи С—Н. Так как вокруг каждой оси можно сделать три поворота, совмещающих молекулу саму с собой, то отсюда делается вывод о существовании 12 различных положений, в которых молекула совпадает. Однако при этом тождественное положение учитывается четыре раза вместо одного. Недостающие три положения можно найти, рассмотрев оси второго порядка.

Отметим, что все формулы для $q_{\text{вр}}$ приведены для случая достаточно высоких температур, когда квантовые эффекты при вращении становятся несущественными. Критерий применимости классических соотношений – температура системы должна существенно превышать вращательную характеристическую температуру: $T \gg \theta_{\text{вр}}$, где

$$\theta_{\text{вр}} = h^2 / 8\pi^2 I k = 40,2771 / I, \text{ К} \quad (7.9)$$

для линейных молекул, и

$$\theta_{i \text{ вр}} = h^2/8\pi^2 I_i k = 40,2771/I_i, \text{ К} \quad (7.10)$$

для многоатомных молекул, где индекс i относится к одному из трех главных моментов инерции.

В случае многоатомных молекул под характеристической вращательной температурой понимают максимальное значение $\theta_{i \text{ вр}}$. Заметим, что значение $\theta_{i \text{ вр}}$ максимально для ситуации с минимальным значением I_i . В формулах (7.9) и (7.10) моменты инерции выражены в приведенных выше единицах.

Характеристические вращательные температуры для некоторых молекул следующие:

Молекула.....	H ₂	D ₂	N ₂	O ₂	HCl	HI	CH ₄	CCl ₄
$\theta_{\text{вр}}, \text{ К}$	85	42	2,85	2,07	14,5	9,0	7,5	0,08

Как видно, учитывать квантовые эффекты во вращении нужно только при низких температурах и для легких молекул.

Если температуры низкие, то необходимо пользоваться прямым суммированием при расчете $q_{\text{вр}}$. Например, для жестких линейных молекул с неэквивалентными ядрами

$$q_{\text{вр}} = \sum_j (2J + 1) \exp[-J(J + 1)\theta_{\text{вр}}/T].$$

Для симметричных линейных и нелинейных молекул с эквивалентными ядрами используют более сложные подходы.

7.1.4. Статсуммы внутреннего вращения

Довольно часто в молекулах имеются химические группы, способные к вращению вокруг связи, соединяющей эту группу с остальной частью молекулы. Например, можно считать, что способны иногда к такому вращению метильные группы —СН₃. Заметим, что по-настоящему свободное вращение встречается нечасто. Дело в том, что потенциальная энергия молекулы, как правило, зависит от угла поворота группы относительно ее оси симметрии и, следовательно, вращение будет заторможенным. В качестве примера на рис. 7.1 приведена зависимость потенциальной энергии молекулы этана от относительного угла поворота групп СН₃ вокруг связи С—С. Видно, что изменение потенциальной энергии при вращении достигает примерно 12 кДж/моль, что существенно превышает величину RT при комнатных температурах, равную примерно 2,5 кДж/моль. Таким образом, вращение групп СН₃ в молекуле этана будет заторможенным при комнатных температурах, и его следует рассматривать скорее как крутильное колебание. Вращение

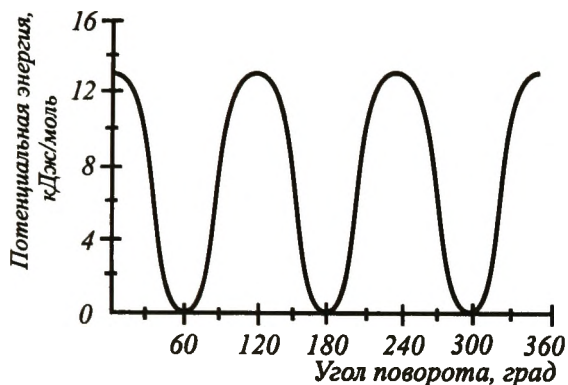


Рис. 7.1. Зависимость потенциальной энергии молекулы этана от относительного угла поворота групп CH_3

растормаживается при температурах ~ 1000 К и выше, когда величина RT сравнима с высотой барьера. Если внутреннее вращение в молекуле расторможено, то это приводит к потере соответствующей колебательной степени свободы.

В случае свободного относительного вращения метильных групп в молекуле этана полная вращательная статсумма молекулы

$$q_{\text{вр}}^* = \frac{1}{\sigma^*} \frac{64\pi^5 I_{\text{гр}} I_1 k^2 T^2}{h^4} \quad (7.11)$$

с числом симметрии

$$\sigma^* = \sigma_{\text{м}} \sigma_{\text{гр}},$$

где $\sigma_{\text{м}}$ – число симметрии молекулы как целого, например, для этана $\sigma_{\text{м}} = 6$; $\sigma_{\text{гр}}$ – число симметрии группы, например, для метильной группы $\sigma_{\text{гр}} = 3$; $I_{\text{гр}}$ – момент инерции группы CH_3 относительно оси третьего порядка; I_1 – момент инерции всей молекулы относительно оси, перпендикулярной оси третьего порядка.

Если моменты инерции выразить в единицах 10^{-47} кг \cdot м², то, подставляя в (7.11) численные значения, получаем

$$q_{\text{вр}}^* = 1,9366 \cdot 10^{-3} I_{\text{гр}} I_1 T^2 / \sigma^*. \quad (7.12)$$

Например, в случае этана: $I_{\text{гр}} = 5,51$; $I_1 = 42,28$. Для $I_{\text{гр}}$ взято значение, равное $I_S/2$, где I_S – значение момента инерции этана относительно оси третьего порядка, равное 11,03.

Можно сравнить значения $q_{\text{вр}}^*$ и $q_{\text{вр}}$ с учетом и без учета внутреннего вращения соответственно. Например, для молекулы этана получим, используя выражения (7.12) и (7.8),

$$q_{\text{вр}}^* = 0,025065 T^2, \quad q_{\text{вр}} = 0,16228 T^{3/2}.$$

Величины $q_{вр}^*$, $q_{вр}$ и их отношение приведены ниже:

T, K	298,15	500	1000	1500	2000
$q_{вр}^*$	2228	6260	25065	56396	100260
$q_{вр}$	835	1814	5132	9428	14515
$q_{вр}^*/q_{вр}$	2,67	3,45	4,88	5,98	5,91

Таблица 7.1. Колебательные частоты, характеристические колебательные температуры и степени вырождения колебаний для ряда молекул

Молекула	$\omega_e, \text{см}^{-1}$	θ, K	Степень вырождения	Молекула	$\omega_e, \text{см}^{-1}$	θ, K	Степень вырождения
H_2	4396,6	6235,8	1	CCl_4	458	659,0	1
D_2	3118,5	4486,8	1		775	1115,1	3
N_2	2358,0	3392,7	1		218	313,7	2
CH_4	2916,5	4196,3	1		310	446,0	3
	3019,5	4344,5	3				
	1533,6	2206,5	2				
	1306,2	1879,4	3				

Таблица 7.2. Зависимость колебательных статсумм простых молекул от температуры

T, K	$q_{кол}$				
	H_2	D_2	N_2	CH_4	CCl_4
298,15	1,0000	1,0000	1,0000	1,007	6,101
1000	1,0018	1,0114	1,0348	2,192	$2,02 \cdot 10^3$
2000	1,0463	1,1187	1,2245	16,226	$2,72 \cdot 10^5$

7.1.5. Колебательная статсумма

Колебательные уровни энергии молекул в хорошем приближении можно представить равноотстоящими друг от друга, и выражение для i -го уровня энергии имеет вид

$$\epsilon_{кол} = (n + 1/2)h\nu,$$

где n – колебательное квантовое число, равное 0, 1, 2, ... ; ν – частота колебания.

При расчете поступательной и вращательной статсумм предполагалось, что энергия отсчитывается от нуля, когда $\epsilon_{пост} = 0$ и $\epsilon_{вр} = 0$. В качестве нуля отсчета при вычислении колебательной статсуммы выберем значение энергии нулевого колебательного уровня

($n = 0$). Тогда выражение для колебательной статсуммы гармонического осциллятора имеет вид

$$q_{\text{кол}} = 1/[1 - \exp(-h\nu/kT)],$$

где ν – частота колебания.

Величина $h\nu/k$ называется характеристической колебательной температурой:

$$\theta_{\text{кол}} = h\nu/k. \quad (7.13)$$

Можно считать, что при температурах ниже характеристических колебания возбуждены слабо и заселен только нулевой колебательный уровень.

Обычно частота колебаний ω_e приводится в см^{-1} . Тогда

$$\theta_{\text{кол}} = \omega_e ch/k = 1,4388\omega_e,$$

где $\theta_{\text{кол}}$ выражено в К; $c = 2,9979 \cdot 10^8$ м/с.

Если в молекуле имеется несколько колебаний, то колебательная статсумма представляет собой произведение колебательных статсумм для каждого колебания:

$$q_{\text{кол}} = \prod_i q_{i \text{ кол}}.$$

Если колебание k -кратно вырождено, то колебательная статсумма этого колебания рассчитывается так же, как для невырожденного, но потом возводится в k -ю степень. Поэтому общее выражение для колебательной статсуммы с учетом вырождения можно записать так:

$$q_{\text{кол}} = \prod_i q_{i \text{ кол}}^{k_i},$$

где k_i – число, характеризующее вырождение i -го колебания.

Информация о колебательных частотах и статсуммах ряда молекул приведена в табл. 7.1 и 7.2.

7.1.6. Электронная статсумма

Для большинства молекул основное электронное состояние не вырождено. Энергия электронного возбуждения $\Delta\epsilon_{\text{эл}}$, например в видимом участке спектра поглощения с длиной волны 500 нм, составляет $20\,000 \text{ см}^{-1}$. В этом случае характеристическая электронная темпера-

тура, которую рассчитывают по формуле, аналогичной (7.13), равна ~28 000 К. Если $\Delta\epsilon_{\text{эл}}$ задается в эВ ($1 \text{ эВ} = 8059,22 \text{ см}^{-1}$), получаем

$$q_{\text{эл}} = 8059,22ch\Delta\epsilon_{\text{эл}}/k, \text{ К.}$$

Оцененные значения $q_{\text{эл}}$ очень высоки для обычных условий, и в большинстве случаев можно принять, что

$$q_{\text{эл}} = 1.$$

Тем не менее существуют атомы и молекулы, у которых основное состояние либо вырождено, либо возбужденные состояния довольно близки к основному. Например, основное состояние молекулы кислорода $^3\Sigma_g^-$ трехкратно вырождено по спину. Следовательно, для кислорода $q_{\text{эл}} = 3$. В случае NO основное состояние $^2\Pi_{1/2}$. Следующее возбужденное состояние $^2\Pi_{3/2}$ расположено близко к основному и при 300 К можно считать, что основное электронное состояние NO – $^2\Pi$ вырождено четырехкратно. Итак, для NO $q_{\text{эл}} = 4$.

В случае атома хлора основное состояние $^2P_{3/2}$ вырождено четырехкратно. Следующее возбужденное состояние $^2P_{1/2}$ лежит выше основного на $\Delta\epsilon = 881 \text{ см}^{-1}$. Следовательно, при высоких температурах состояние $^2P_{1/2}$ может вносить существенный вклад в общую электронную статсумму, так как $\theta_{\text{эл}} = 1268 \text{ К}$. Поэтому для атома хлора

$$q_{\text{эл}} = 4 + 2\exp(-\theta_{\text{эл}}/T). \quad (7.14)$$

Электронная статсумма, вычисленная по (7.14), приведена ниже:

$T, \text{ К}$	298,15	1000	2000	3000
$q_{\text{эл}}$	4,03	4,56	5,06	5,31

В общем случае выражение для электронной статсуммы записывают в виде суммы по возбужденным электронным состояниям:

$$q_{\text{эл}} = g_0 + \sum_i g_i \exp(-\theta_i/T), \quad (7.15)$$

где g_0 – статвес основного состояния; g_i – статвес возбужденного состояния.

7.1.7. Ядерная спиновая статсумма

Ядерная спиновая статсумма связана с ядерным спиновым моментом количества движения. Ее величина определяется ядерным спиновым вырождением. Для одного ядра со спином I

$$q_{\text{яд. сп}} = 2I + 1.$$

Если в молекуле имеется несколько ядер со спином I_i , то

$$q_{\text{яд. сп}} = \prod_i (2I_i + 1).$$

В ходе химических реакций не происходит ядерных превращений. Поэтому обычно $q_{\text{яд. сп}}$ для продуктов равно $q_{\text{яд. сп}}$ для исходных веществ. Это означает, что ядерная спиновая статсумма не оказывает влияния на константы равновесия химических реакций. (Ситуация с $q_{\text{яд. сп}}$ коренным образом отличается от $q_{\text{эл}}$, так как электронное спиновое состояние может меняться в ходе химических реакций.) Поэтому при термодинамических расчетах условно полагают, что

$$q_{\text{яд. сп}} = 1.$$

Тем не менее существуют процессы, в которых наблюдается изменение ядерных спиновых квантовых чисел. В качестве такого примера можно привести реакцию конверсии ортоводорода в параводород, в ходе которой суммарное триплетное состояние ядерных спинов ($g_{\text{яд. сп}} = 3$) меняется на суммарное синглетное состояние ($g_{\text{яд. сп}} = 1$). Существенно, что расщепление соответствующих уровней достаточно велико, так как оно определяется разностью вращательных уровней энергии с $J = 0$ и $J = 1$. При температурах жидкого водорода около 20 К оно сравнимо с теплотой испарения жидкого водорода.

7.2. Энергия Гельмгольца

Из всех термодинамических потенциалов наиболее простое выражение через статсумму имеет энергия Гельмгольца:

$$A = -kT \ln Q.$$

В случае N независимых невзаимодействующих и одинаковых частиц

$$A = -kT \ln(q^N/N!),$$

где q – статсумма одной частицы.

Используя формулу Стирлинга

$$N! \approx N^N \exp(-N),$$

получаем

$$A = -NkT \ln(q/N) - NkT. \quad (7.16)$$

С учетом (7.3) выражение для A будет иметь вид

$$A = -NkT [\ln(q_{\text{пост}}/N) + 1 + \ln q_{\text{вр}} + \ln q_{\text{кол}} + \ln q_{\text{эл}}]. \quad (7.17)$$

Из (7.17) видно, что величину A можно представить в виде суммы отдельных слагаемых:

$$A_{\text{пост}} = -NkT \ln(q_{\text{пост}}/N) - NkT,$$

$$A_{\text{вр}} = -NkT \ln q_{\text{вр}}, \quad A_{\text{кол}} = -NkT \ln q_{\text{кол}}, \quad A_{\text{эл}} = -NkT \ln q_{\text{эл}}. \quad (7.18)$$

Величина $A_{\text{пост}}$ включает в себя только те выражения, которые сохраняются для атомов.

Для одного моля реагентов

$$A_{\text{пост}} = -RT \ln(q_{\text{пост}}/N_A) - RT. \quad (7.19)$$

Подставляя в (7.19) выражение (7.4) для $q_{\text{пост}}$, находим

$$A_{\text{пост}} = -RT \left[\frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi MkT}{h^2 N_A} \right) + \ln(\bar{V}/N_A) + 1 \right] =$$

$$= -RT(2,5 \ln T + 1,5 \ln M - \ln P + 7,71), \quad (7.20)$$

где P выражено в барах, M – в кг/моль.

Рассмотрим вращение. Для одного моля величина $A_{\text{вр}}$ имеет вид

$$A_{\text{вр}} = -RT \ln q_{\text{вр}}. \quad (7.21)$$

Для линейных молекул, используя выражение (7.7), получаем

$$A_{\text{вр}} = -RT \ln \left(\frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} \right) = -RT [\ln(IT/\sigma) - 3,696], \quad (7.22)$$

где I выражено в единицах 10^{-47} кг · м².

Для нелинейных молекул, используя (7.8), находим

$$A_{\text{вр}} = -RT \ln \left[\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{3/2} (I_1 I_2 I_3)^{1/2} \right] =$$

$$= -RT [1,5 \ln T - \ln \sigma + 0,5 \ln(I_1 I_2 I_3) - 4,971], \quad (7.23)$$

где I_1 , I_2 и I_3 выражены в единицах 10^{-47} кг · м².

Выражения для $A_{\text{кол}}$ и $A_{\text{эл}}$ можно оставить в общем виде:

$$A_{\text{кол}} = -RT \ln q_{\text{кол}},$$

$$A_{\text{эл}} = -RT \ln q_{\text{эл}}. \quad (7.24)$$

Таблица 7.3. Энергия Гельмгольца (кДж/моль) и ее составляющие для NO и CH₄ при P = 1 бар

T, K	A _{пост}	A _{вр}	A _{кол}	A _{эл}	A _{ст}	A _{ст} -A(T ₀)	A _{табл} -A(T ₀)
NO							
298	-41,4	-11,9	0,0	-3,4	-56,7	0	0
1000	-164,0	-50,0	-0,6	-11,5	-226,1	-169,4	-169,5
2000	-356,7	-111,5	-4,9	-23,1	-496,2	-439,5	-440,0
CH ₄							
298	-39,0	-8,9	0	0	-47,9	0	0
1000	-156,1	-45,0	-6,5	0	-207,6	-159,7	-160,0
2000	-341,0	-107,4	-46,3	0	-494,7	-446,8	-447,6

В качестве примера для молекул NO и CH₄ в табл. 7.3 приведены отдельные составляющие энергии Гельмгольца, а также их сумма A_{ст}.

Необходимо отметить, что не всегда оба метода расчета являются независимыми. В некоторых случаях для получения табличных значений были использованы статистические подходы. Видно, что результаты расчетов статистическим методом и с помощью термодинамических таблиц хорошо совпадают. Это позволяет использовать оба подхода в конкретных термодинамических расчетах.

7.3. Энтропия

Зная энергию Гельмгольца, легко рассчитать энтропию:

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V. \quad (7.25)$$

В случае поступательного движения для одного моля газа, используя формулу (7.19), получаем

$$S_{\text{пост}} = R \left[\ln(q_{\text{пост}}/N_A) + \frac{T}{q_{\text{пост}}} \frac{\partial q_{\text{пост}}}{\partial T} + 1 \right]. \quad (7.26)$$

Из формулы (7.4) следует, что

$$\partial q_{\text{пост}}/\partial T = 3/2 q_{\text{пост}}/T. \quad (7.27)$$

Подставляя (7.27) в (7.26), находим

$$S_{\text{пост}} = R [\ln(q_{\text{пост}}/N_A) + 5/2].$$

Учитывая (7.4), получаем

$$S_{\text{пост}} = R \left\{ \ln \left[\left(\frac{2\pi M k T}{h^2 N_A} \right)^{3/2} \frac{\bar{V}}{N_A} \right] + 5/2 \right\}. \quad (7.28)$$

Подставляя в (7.28) численные значения, получаем

$$\begin{aligned} S_{\text{пост}} &= R(1,5 \ln T + 1,5 \ln M + \ln \bar{V} + 18,605), \\ S_{\text{пост}} &= R(2,5 \ln T + 1,5 \ln M - \ln P + 9,21), \end{aligned} \quad (7.29)$$

где P – в барах.

В случае вращательного движения для одного моля газа, используя (7.21) и (7.25), находим

$$S_{\text{вр}} = R \left[\ln q_{\text{вр}} + \frac{T}{q_{\text{вр}}} \frac{\partial q_{\text{вр}}}{\partial T} \right].$$

Если молекула линейна, то при $T \gg \theta_{\text{вр}}$

$$\partial q_{\text{вр}} / \partial T = q_{\text{вр}} / T$$

и

$$S_{\text{вр}} = R(\ln q_{\text{вр}} + 1) = R \ln[(8\pi^2 I k T / \sigma h^2) + 1]. \quad (7.30)$$

Выражая момент инерции в единицах 10^{-47} кг · м², для $S_{\text{вр}}$ получаем следующее уравнение:

$$S_{\text{вр}} = R[\ln(IT/\sigma) - 2,696]. \quad (7.31)$$

Для многоатомных молекул при высоких температурах для одного моля газа имеем

$$\begin{aligned} S_{\text{вр}} &= R(\ln q_{\text{вр}} + 3/2) = R \left\{ \ln \left[\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 k T}{h^2} \right)^{3/2} (I_1 I_2 I_3)^{1/2} \right] + 3/2 \right\} = \\ &= R[0,5 \ln(I_1 I_2 I_3) - \ln \sigma + 1,5 \ln T - 3,471], \end{aligned} \quad (7.32)$$

где I_1, I_2 и I_3 – в единицах 10^{-47} кг · м².

В случае колебательного движения для i -го колебания можно записать

$$S_{i, \text{кол}} = -R \left\{ \ln[1 - \exp(-\theta_i/T)] - \frac{\theta_i/T}{\exp(\theta_i/T) - 1} \right\}, \quad (7.33)$$

где θ_i – характеристическая колебательная температура; энтропия рассчитывается для одного моля.

Таблица 7.4. Энтропия, кДж/(моль · К), и ее составляющие для NO и CH₄

T, К	пост	вр	кол	эл	ст	табл
NO						
298,15	151,3	48,2	0,0	11,5	211,0	210,6
1000	176,4	58,3	2,1	11,5	248,3	248,8
2000	190,8	64,1	6,3	11,5	272,7	273,2
CH ₄						
298,15	143,4	42,4	0,4	0	186,2	186,3
1000	168,6	57,5	21,5	0	247,6	248,1
2000	183,0	66,2	56,7	0	305,9	306,5

С учетом всех колебаний

$$S_{\text{кол}} = \sum_i k_i S_{i \text{ кол}},$$

где k_i – вырождение i -го колебания.

В случае $S_{\text{эл}}$ выражение для мольной энтропии оставим в общем виде:

$$S_{\text{эл}} = R[\ln q_{\text{эл}} + (1/q_{\text{эл}}) \sum_i g_i (\theta_i/T) \exp(-\theta_i/T)].$$

Если энергия возбужденных состояний велика, то из (7.32) следует, что

$$S_{\text{эл}} = R \ln g_0. \quad (7.34)$$

В табл. 7.4 показаны различные вклады в энтропию молекул NO и CH₄, позволяющие получить представление об абсолютных значениях отдельных слагаемых, и значения полной энтропии, найденные статистическим методом и с помощью термодинамических таблиц.

7.4. Внутренняя энергия, энтальпия, энергия Гиббса

Зная величины A и S , легко написать статистические выражения и для остальных термодинамических функций. Действительно,

$$U = A + TS. \quad (7.35)$$

Эту формулу можно применять к отдельным видам молекулярного движения.

Подставляя в (7.35) выражения (7.19) и (7.26) для $A_{\text{пост}}$ и $S_{\text{пост}}$, получим

$$U_{\text{пост}} = RT^2 \frac{1}{q_{\text{пост}}} \frac{\partial q_{\text{пост}}}{\partial T}.$$

Учитывая далее равенство (7.27), находим

$$U_{\text{пост}} = \frac{3}{2}RT. \quad (7.36)$$

Аналогичным образом для вращательного движения при $T \gg \theta_{\text{вр}}$ получим

$$U_{\text{вр}} = RT \quad (7.37)$$

для линейных молекул и

$$U_{\text{вр}} = \frac{3}{2}RT \quad (7.38)$$

для нелинейных.

Выражения для $U_{\text{кол}}$ и $U_{\text{эл}}$ оставляем в общем виде:

$$U_{\text{кол}} = R \sum_i \frac{k_i \theta_i \exp(-\theta_i/T)}{1 - \exp(-\theta_i/T)}, \quad (7.39)$$

$$U_{\text{эл}} = R \frac{1}{q_{\text{эл}}} \sum_i g_i \theta_{i \text{эл}} \exp(-\theta_{i \text{эл}}/T). \quad (7.40)$$

Аналогично

$$\begin{aligned} H_{\text{пост}} &= U_{\text{пост}} + PV = U_{\text{пост}} + RT = \frac{5}{2}RT, \\ H_{\text{вр}} &= U_{\text{вр}}, \quad H_{\text{кол}} = U_{\text{кол}}, \quad H_{\text{эл}} = U_{\text{эл}}, \\ G_{\text{пост}} &= A_{\text{пост}} + PV = A_{\text{пост}} + RT, \\ G_{\text{вр}} &= A_{\text{вр}}, \quad G_{\text{кол}} = A_{\text{кол}}, \quad G_{\text{эл}} = A_{\text{эл}}. \end{aligned}$$

7.5. Теплоемкость

Теплоемкость газофазной системы C_v рассчитывается по уравнению (1.25). Используя (7.36), легко находим

$$C_{\text{пост}} = \frac{3}{2}R,$$

т. е. на каждую поступательную степень свободы приходится по $R/2$.

Если температуры достаточно высокие, то для вращательного движения получаем, используя (7.37) и (7.38),

$$C_{\text{вр}} = R$$

в случае линейных молекул и

$$C_{\text{вр}} = \frac{3}{2}R$$

для нелинейных молекул. Таким образом, на каждую вращательную степень свободы приходится по $R/2$, если вращательное движение полностью разморожено.

Если температура системы ниже $\theta_{вр}$, то для расчета вращательной теплоемкости необходимо использовать точные выражения для статсумм.

В случае колебаний дело обстоит несколько сложнее, поскольку колебания обычно полностью не размораживаются. Получим выражения для $C_{кол}$, исходя из выражения (7.39):

$$C_{кол} = R(\theta/T)^2 \frac{\exp(\theta/T)}{[\exp(\theta/T) - 1]^2}. \quad (7.41)$$

Из (7.41) видно, что если $T \rightarrow \infty$, то $C_{кол} = R$. Следовательно, при расчете теплоемкости на каждую колебательную степень свободы при высоких температурах приходится величина R .

Если в молекуле несколько колебательных степеней свободы, то

$$C_{кол} = R \sum_i k_i (\theta_i/T)^2 \frac{\exp(\theta_i/T)}{[\exp(\theta_i/T) - 1]^2},$$

где k_i – степень вырождения; θ_i – характеристическая температура i -го колебания.

Величину $C_{эл}$ рассчитываем, исходя из (7.40):

$$C_{эл} = R \frac{1}{q_{эл}} \times \left\{ \sum_i g_i (\theta_{i\ эл}/T)^2 \exp(-\theta_{i\ эл}/T) - \frac{1}{q_{эл}} \left[\sum_i g_i (\theta_{i\ эл}/T) \exp(-\theta_{i\ эл}/T) \right]^2 \right\}.$$

Если близлежащие возбужденные электронные состояния отсутствуют, то

$$C_{эл} = 0$$

независимо от кратности вырождения основного электронного состояния.

Полные теплоемкости при постоянном объеме в отсутствие взаимодействия молекул между собой представляют собой суммы:

$$C_V = C_{пост} + C_{вр} + C_{кол} + C_{эл}, \\ C_P = C_V + R.$$

Зависимость теплоемкости от температуры при обычных и более высоких температурах обусловлена главным образом размораживанием колебательных степеней свободы. Согласие данных C_P ,

Таблица 7.5. Значения теплоемкости C_p для NO и CH_4 , рассчитанные статистическим методом (ст) и с помощью термодинамических таблиц (табл)

T, K	C_p , Дж/(моль · К)			
	NO		CH_4	
	ст	табл	ст	табл
298,15	29,17	30,06	35,64	35,03
1000	33,71	33,37	71,79	71,55
2000	36,23	37,27	94,40	93,92

рассчитанных статистическим методом и по термодинамическим таблицам, можно считать удовлетворительным (табл. 7.5).

Для теплоемкости C_p можно выделить три предельных значения: низкотемпературное, промежуточное и высокотемпературное. При очень низких температурах, когда

$$T \ll \theta_{\text{вр}},$$

разморожено только поступательное движение. В этом случае для молекул в газовой фазе имеем

$$C_p = C_{\text{пост}} + R = 5/2R.$$

В промежуточной области

$$\theta_{\text{вр}} \ll T \ll \theta_{\text{кол}}$$

вращательные степени полностью разморожены, а колебательные – нет. В этом случае

$$C_p = C_{\text{пост}} + C_{\text{вр}} + R. \quad (7.42)$$

Легко найти из (7.42), что для линейных молекул

$$C_p = 7/2R,$$

а для нелинейных

$$C_p = 4R.$$

Если температуры высокие и

$$T \gg \theta_{\text{кол}},$$

то

$$C_p = C_{\text{пост}} + C_{\text{вр}} + C_{\text{кол}} + R.$$

В случае N -атомной линейной молекулы число колебательных степеней свободы равно $3N - 5$ и, следовательно, при высоких температурах

$$C_p = 7/2R + (3N - 5)R.$$

Для многоатомных нелинейных молекул

$$C_p = 4R + (3N - 6)R.$$

Например, для CH_4 при низких температурах $C_p = 5/2R$, при промежуточных $- 4R$, а при высоких $- 13R$.

Для твердых тел при достаточно высоких температурах, когда атомы можно считать колеблющимися независимо друг от друга (выше характеристической температуры Дебая), теплоемкость C_V можно оценивать, используя правило Дюлонга и Пти, согласно которому одному молю атомов в твердом теле можно приписать $C_V \approx 3R$ в соответствии с тремя колебательными степенями свободы. В случае простых веществ это правило вполне применимо, но в общем случае им нужно пользоваться с осторожностью.

7.6. Химический потенциал. Константа равновесия

Химический потенциал, отнесенный к одной молекуле, равен

$$\mu_i = (\partial A / \partial N_i)_{T, V, N_{j \neq i}}. \quad (7.43)$$

Используя (7.16), находим

$$\mu_i = -kT \ln(q'_i / N_i). \quad (7.44)$$

При статсуммах q_i в (7.44) появился дополнительный штрих. Это связано с тем, что для анализа равновесной ситуации при расчете статсумм отдельных молекул теперь уже необходимо отсчитывать энергию от общего для всех молекул нуля (как исходных веществ, так и продуктов), поскольку состояние равновесия в существенной степени определяется внутренней энергией, запасенной в химических связях. Так же как и раньше, в качестве нуля отсчета энергии можно взять уровень энергии всех базисных простых веществ в стандартном состоянии.

В равновесии

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0. \quad (7.45)$$

Подставляя μ_i из (7.44) в (7.45), получаем

$$\sum_i \nu_i \ln(q'_i / N_i) = 0,$$

из чего следует

$$\prod_i N_i^{\nu_i} = \prod_i (q'_i)^{\nu_i}. \quad (7.46)$$

Обратим внимание на то, что в (7.46) слева стоит выражение для константы равновесия K_N .

Использование единого для всех веществ нуля далеко не всегда удобно. Поэтому обычно выбирают различные нули отсчета энергии для конечных и исходных веществ. Обозначим через ΔE_0 величину

$$U_{\text{пр}} - U_{\text{исх}} = \sum_i \nu_i U_i = \Delta U^\circ, \quad (7.47)$$

где $U_{\text{пр}}$ и $U_{\text{исх}}$ – внутренние энергии продуктов и исходных веществ в наинизших энергетических состояниях; U_i – внутренняя энергия i -го компонента в наинизшем энергетическом состоянии.

Иногда говорят, что ΔU° – это энергия 0–0-перехода. Тогда выражение для K_N запишем в виде

$$K_N = \exp(-\Delta U^\circ/RT) \prod_i q_i^{\nu_i}, \quad (7.48)$$

где статсуммы q_i рассчитывают по разным формулам, приведенным в этой главе.

7.7. Выражение для константы равновесия K_p

Выражая K_p через K_N с помощью (4.44), получаем

$$K_p = K_N \left(\frac{RT}{P_0 V N_A} \right)^{\Delta \nu} = \exp(-\Delta U^\circ/RT) \prod_i \left(q_i \frac{RT}{P_0 V N_A} \right)^{\nu_i}, \quad (7.49)$$

где индекс “ i ” относится к различным молекулам.

В выражении (7.49) удобно выделить поступательную статсумму вместе с множителем RT/VN_A в отдельный сомножитель:

$$\begin{aligned} \prod_i \left(q_{i \text{ пост}} \frac{RT}{P_0 V N_A} \right)^{\nu_i} &= \prod_i \left[\left(\frac{2\pi M_i kT}{h^2 N_A} \right)^{3/2\nu_i} V^{\nu_i} \left(\frac{RT}{P_0 V N_A} \right)^{\nu_i} \right] = \\ &= \left[\frac{2\pi Rk}{P_0 h^3 N_A^2} \left(\frac{2\pi k}{N_A} \right)^{1/2} \right]^{\Delta \nu} T^{5/2\Delta \nu} \prod_i M_i^{3/2\nu_i} = \\ &= (820,52)^{\Delta \nu} T^{5/2\Delta \nu} \prod_i M_i^{3/2\nu_i}, \end{aligned} \quad (7.50)$$

где M_i – в кг/моль.

Таблица 7.6. Логарифмы констант равновесия и значения констант равновесия для реакции $2\text{HCl} = \text{H}_2 + \text{Cl}_2$

T, К	$\ln K_p$		K_p	
	ст	табл	ст	табл
298,15	-76,92	-76,89	$3,9 \cdot 10^{-34}$	$4,1 \cdot 10^{-34}$
1000	-24,28	-24,24	$2,9 \cdot 10^{-11}$	$3,0 \cdot 10^{-11}$
2000	-12,87	-12,77	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$

Комбинируя (7.49) с (7.50), получаем выражение, непосредственно используемое для расчетов констант равновесия:

$$K_p = (820,52)^{\Delta v} \exp(-\Delta U^\circ/RT) T^{5/2\Delta v} \prod_i M_i^{3/2\nu_i} \prod_i (q_i \text{вр} q_i \text{кол} q_i \text{эл})^{\nu_i}, \quad (7.51)$$

или

$$\begin{aligned} \ln K_p = & 6,71\Delta v - \Delta U^\circ/RT + 2,5\Delta v \ln T + \\ & + \sum_i 1,5\nu_i \ln M_i + \sum_i \nu_i \ln (q_i \text{вр} q_i \text{кол} q_i \text{эл}). \end{aligned} \quad (7.52)$$

7.8. Пример статистического расчета константы равновесия

Для расчета ΔE_0 можно воспользоваться значениями энергии связей. Например, если рассматривается реакция



то

$$\Delta E_0 = D_{\text{Cl-Cl}} = 239,2 \text{ кДж/моль}.$$

В случае равновесия

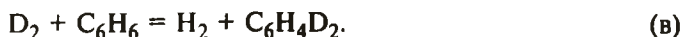
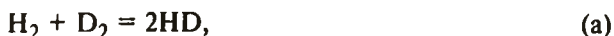


$$\Delta E_0 = 2D(\text{HCl}) - D(\text{H}_2) - D(\text{Cl}_2) = 2 \cdot 427,8 - 432,0 - 239,2 = 184,2 \text{ кДж/моль}.$$

В табл. 7.6 приведены данные расчета величин K_p для этой реакции. Видно, что результаты, полученные статистическим методом и с помощью термодинамических таблиц, удовлетворительно согласуются между собой.

7.9. Статистический расчет констант равновесия в реакциях изотопного обмена или изомеризации

С помощью статистических методов можно довольно легко рассчитать приближенные значения констант равновесия реакций изотопного обмена или изомеризации, например:



Заметим, что в этих реакциях $\Delta v = 0$. Молекулы, отличающиеся друг от друга изотопным составом или являющиеся изомерами, будем называть молекулами-аналогами.

Простую оценку K_p можно легко получить, сделав следующие приближения:

- 1) массы всех молекул-аналогов равны;
- 2) моменты инерции всех молекул-аналогов равны;
- 3) частоты аналогичных колебаний у всех молекул-аналогов равны;
- 4) разность энергий продуктов и исходных веществ ΔE_0 равна нулю.

Эти приближения означают, что молекулы-аналоги различаются только числом симметрии σ . Изотопные массовые и спиновые эффекты не учитываются. Таким образом, для K_p из (7.51) получаем

$$K_p \approx \prod_i \sigma_i^{-v_i}. \quad (7.53)$$

Например, для реакции (а) $K_p = 4$. Отметим, что чем выше температура, тем точнее результат приближенного расчета.

Предложенная схема удобна только для приближенного расчета констант равновесия, но она громоздка при нахождении равновесного состава. Более простым является вероятностный подход. Рассмотрим применение этого подхода к молекулам с общей химической формулой $A_i B_{k-i} C_1 C_2, \dots, C_m$, где атомы А и В – два различных изотопа, C_1, C_2, \dots, C_m – другие атомы. Будем считать, что молекула $A_k C_1 C_2, \dots, C_m$ обладает некоторой симметрией и что все атомы А эквивалентны. Будем также полагать, что замещение атомов А на изотопы В не приводит к структурным искажениям и что при изотопном замещении не происходит изменения полной электронной энергии молекулы. Удовлетворяют сделанным предположениям, например, молекулы $CH_4, CH_3D, CH_2D_2, CHD_3, CD_4$.

С позиций вероятностного подхода количество вещества $A_i B_{k-i} C_1 C_2, \dots, C_m$ (далее для краткости химические формулы этих соединений будем записывать в виде $A_i B_{k-i}$) в равновесной смеси определяется только мольной долей изотопов А и В, которые обозначим через α и β соответственно. Пусть в исходной неравновесной смеси вещества $A_k, A_{k-1}B, A_{k-2}B_2, \dots, B_k$ присутствуют в количествах $n_k^0, n_{k-1}^0, \dots, n_0^0$ соответственно. Тогда мольные доли изотопов А(α) и В(β) будут определяться выражениями

$$\alpha = (kn_k^0 + (k-1)n_{k-1}^0 + \dots + n_1^0) / kN,$$

$$\beta = (n_{k-1}^0 + 2n_{k-2}^0 + \dots + kn_0^0) / kN,$$

где

$$N = n_k^0 + n_{k-1}^0 + \dots + n_0^0$$

– полное число молей в системе. Для реакций изотопного обмена N не зависит от глубины превращения. Легко видеть, что

$$\alpha + \beta = 1.$$

Зная величины α и β , можно рассчитать мольную долю любого вещества в равновесной смеси:

$$X_i = X(A_i B_{k-i}) = C_i \alpha^i \beta^{k-i}.$$

Коэффициент C_i определяет число способов, которыми можно реализовать структуру вещества $A_i B_{k-i}$. В некоторых случаях, например дейтерозамещенных изотопов метана, величина C_i представляет собой биномиальный коэффициент, но во многих других следует проявлять осторожность, так как изотопное замещение

может привести, например, к возникновению *цис*-, *транс*-изомеров или других изомеров, которые следует рассматривать отдельно друг от друга.

Зная равновесные количества реагентов, легко рассчитать константы равновесия различных линейно независимых реакций, определяющих равновесное состояние. Например, пусть в системе протекает реакция

$$\sum_i \nu_i (A_i B_{k-i}) = 0.$$

Заметим, что для нее $\Delta \nu = 0$. Значение K_p этой реакции можно вычислить по уравнению

$$K_p \approx \prod_i X_i^{\nu_i}.$$

С учетом (7.54) получаем

$$K_p = \prod_i C_i^{\nu_i} \alpha^{\nu_i} \beta^{(k-i)\nu_i} = (\alpha/\beta)^{\sum_i \nu_i} \beta^{k\Delta \nu} \prod_i C_i^{\nu_i}.$$

Так как общее количество изотопа А (или В) в ходе реакции не меняется, имеем

$$\sum_i \nu_i = 0.$$

Учитывая, что $\Delta \nu = 0$, для K_p получаем

$$K_p = \prod_i C_i^{\nu_i}. \quad (7.55)$$

Далее простым перебором точечных групп симметрии легко убедиться в том, что для любой молекулы типа $A_i B_{k-i}$ произведение числа симметрии σ_i на число способов ее реализации C_i равно максимальному значению σ_k – числу симметрии молекулы A_k :

$$\sigma_i C_i = \sigma_k. \quad (7.56)$$

Выражая отсюда C_i и подставляя в (7.55), получаем

$$K_p = \prod_i (\sigma_k / \sigma_i)^{\nu_i} = \sigma_k^{\Delta \nu} \prod_i \sigma_i^{-\nu_i} = \prod_i \sigma_i^{-\nu_i}.$$

Таким образом, константы равновесия в рамках обоих подходов совпадают. В силу единственности равновесного состояния в системе идеальных газов найденное распределение (7.54) также является единственным.

Вероятностный подход для расчета мольных долей отдельных веществ проще применять и тогда, когда известны нулевые энергии $\Delta U^\circ(A_i B_{k-i})$ различных изотопных разновидностей. Следует отметить, что величины $\Delta U^\circ(A_i B_{k-i})$ нельзя брать непосредственно из термодинамических таблиц, так как это приведет к ошибкам из-за использования в качестве нуля отсчета простых веществ, а не атомов простых веществ. Например, в термодинамических таблицах теплоты образования для H_2 и D_2 равны нулю, но при использовании в качестве нуля отсчета свободных атомов Н и D для $\Delta U^\circ(H_2)$ и $\Delta U^\circ(D_2)$ получим разные величины, которые и нужно применять в вероятностном подходе. При рассмотрении констант равновесия реакций изотопного замещения результат расчета $\Delta_r U^\circ$ не зависит от выбора нуля отсчета.

В рамках вероятностного подхода мольная доля i -го вещества равна

$$X_i = X(A_i B_{k-i}) \sim \exp[-\Delta U^\circ(A_i B_{k-i})/RT] c_i \alpha^i \beta^{k-i}.$$

Константа равновесия реакции изотопного обмена будет иметь вид

$$K_p = \exp[-\Delta_r U^\circ / RT] \prod_i c_i^{v_i},$$

или

$$K_p = \exp[-\Delta_r U^\circ / RT] \prod_i \sigma_i^{-v_i}.$$

Рассмотренная схема расчета равновесного состава может быть без труда распространена на произвольный случай молекулы, состоящей из атомов нескольких разных элементов ($i = 1, 2, \dots, N_\Sigma$), каждый из которых может иметь несколько разных изотопов ($j = 1, 2, \dots, N_{ij}$).

7.10. Статистическое описание твердого тела

При высоких температурах теплоемкость твердого тела, в соответствии с законом равного распределения теплоемкости по колебательным степеням свободы, должна стремиться к величине $3R$, если считать на один моль атомов. Однако представление о твердом теле как о совокупности независимых осцилляторов справедливо только при высоких температурах. При низких температурах можно пользоваться теорией Дебая, в которой проводится последовательный учет коллективных колебаний атомов твердого тела. Согласно теории Дебая

$$C_V = 3RD(\theta_D/T),$$

где θ_D – температура Дебая, $D(\theta_D/T)$ – функция Дебая, равная

$$D(\theta_D/T) = 3(\theta_D/T)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{y^4 \exp(y)}{[\exp(y) - 1]^2} dy.$$

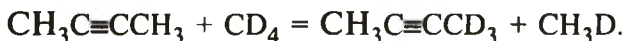
Значения величин θ_D для ряда кристаллических веществ приведены ниже. Значения функции $D(\theta_D/T)$ даны в справочниках.

Температура Дебая для некоторых кристаллических веществ:

Вещество.....	Ag	Au	C(алмаз)	Cu	Mg	Ni	KBr	H ₂ O
θ_D , К.....	214	173	1910	313	290	375	177	192

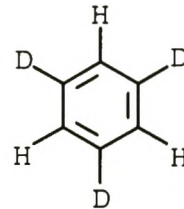
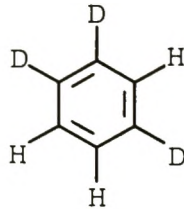
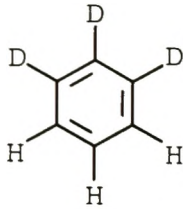
7.11. Самостоятельные упражнения

1. Рассчитать приближенное значение константы равновесия реакции



Найти изменение $\Delta_r U^\circ$, $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r A^\circ$, $\Delta_r G^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ в этой реакции при 298 К.

2. Рассчитать процентный состав равновесной смеси



3. Показать, что константа равновесия реакции



при $T \rightarrow \infty$ стремится к значению, равному четырем.

4. При 298 К $\Delta_r H^\circ$ реакции 1,3-диметилбензол = 1,4-диметилбензол равно 0,71 кДж/моль. Каково отношение равновесных количеств 1,4-диметилбензола и 1,3-диметилбензола при этой температуре?

5. На примере дейтерозамещенных молекул бензола проверить справедливость утверждения (7.56).

6. Исходная смесь содержала 20 % C_6H_6 и 80 % C_6D_6 . Рассчитать в рамках вероятностного подхода равновесное содержание различных дейтерозамещенных бензола. Сколько линейно независимых химических реакций описывают химическое равновесие в системе? Найти соответствующие константы равновесия.

7. Решить предыдущую задачу, полагая, что каждая связь C—D прочнее соответствующей связи C—H на 4 кДж/моль. Температура системы равна 298 К.

8. Предсказать различие в энтропиях атома $\text{O}_{\text{газ}}$ и иона $\text{O}_{\text{газ}}^+$. Температуру считать высокой.

9. Предсказать различие в энтропиях H_2 и HD при 298 К.

10. Стандартное изменение теплоемкости $\Delta_r C_p^\circ$ при 298 К в реакции $\text{H}_2\text{O} = \text{H} + \text{OH}$ равно 17,04 Дж/(моль · К). Чему равно стандартное изменение поступательной, вращательной и колебательной составных теплоемкости в этой реакции?

11. Исходя из статистического выражения для энтропии, получить уравнения адиабаты для а) одноатомного газа; б) двухатомного газа; в) многоатомного газа.

12. Обобщить вероятностную схему расчета равновесного состава на произвольный случай молекулы, состоящей из атомов нескольких разных элементов ($i = 1, 2, \dots, N_3$), каждый из которых может иметь несколько разных изотопов ($j = 1, 2, \dots, N_{ij}$).

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ И ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

На практике при работе с химически реакционноспособными системами зачастую приходится иметь дело с гетерогенными системами, которые могут существовать, например, в различных агрегатных состояниях и в которых возможно перераспределение различных химических компонентов между сосуществующими фазами. При изучении химических процессов в таких системах химическая термодинамика позволяет ответить на ряд важнейших вопросов, таких, например, как максимально возможное число разных фаз, сосуществующих в данных условиях, соотношение количеств веществ в различных фазах после установления в системе равновесия и т.д. Данная часть учебного пособия посвящена обсуждению основных вопросов, наиболее часто встречающихся на практике при рассмотрении равновесий в гетерогенных системах и в многокомпонентных смесях.

Глава 8

ТЕОРИЯ РАВНОВЕСИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

8.1. Условия равновесия в гетерогенной системе

Рассмотрим термодинамическую систему, состоящую из Φ — фаз и K — компонентов. Если система находится в равновесии, то внутри нее отсутствуют потоки теплоты и вещества. Это означает, что во всех точках системы одна и та же температура, одно и то же давление. (Предполагается, что внешние поля отсутствуют, а границы раздела фаз — плоские.) Таким образом, равновесная многофазная система характеризуется условиями

$$T = \text{const}, P = \text{const}.$$

В равновесии термодинамический потенциал Гиббса G имеет минимальное значение. В многофазной системе его значение складывается из энергий Гиббса отдельных фаз:

$$G = \sum_j dG_j, \quad (8.1)$$

где G_j — энергия Гиббса j -й фазы.

При записи (8.1) предполагается, что энергия поверхностей раздела фаз невелика (см. гл. 15). Величина G_j зависит от количества каждого из компонентов в этой фазе:

$$G_j = G_j(T, P, n_{1j}, n_{2j}, \dots, n_{Kj}),$$

где n_{ij} — количество i -го компонента в j -й фазе.

Поэтому, рассматривая G_j как функцию состава, для dG при постоянных значениях T и P находим

$$dG_{T,P} = \sum_j dG_j = \sum_{i,j} \frac{\partial G_j}{\partial n_{ij}} dn_{ij} = \sum_{i,j} \mu_{ij} dn_{ij},$$

где μ_{ij} — химический потенциал i -го компонента в j -й фазе.

При выводе общих условий равновесия переход i -го компонента из фазы α в фазу β можно рассматривать как химическую реакцию

$$A_{i\alpha} = A_{i\beta}.$$

В этом случае, предполагая количества всех остальных компонентов во всех фазах постоянными, получаем

$$(dG)_{T,P} = \mu_{i\alpha} dn_{i\alpha} + \mu_{i\beta} dn_{i\beta}.$$

Учитывая, что

$$dn_{i\alpha} = -dn_{i\beta},$$

для $(dG)_{T,P}$ находим

$$(dG)_{T,P} = (\mu_{i\alpha} - \mu_{i\beta}) dn_{i\alpha}.$$

В равновесии

$$(dG)_{T,P} = 0,$$

вследствие чего

$$\mu_{i\alpha} = \mu_{i\beta}.$$

Аналогичные равенства химических потенциалов справедливы и для всех остальных фаз и компонентов. В итоге приходим к набору условий, которые должны выполняться при равновесии:

$$\begin{aligned} \mu_{11} &= \mu_{12} = \dots = \mu_{1\Phi}, \\ \mu_{21} &= \mu_{22} = \dots = \mu_{2\Phi}, \\ &\dots\dots\dots, \\ \mu_{K1} &= \mu_{K2} = \dots = \mu_{K\Phi}. \end{aligned} \tag{8.2}$$

Как видно из уравнений (8.2), общее число таких условий равно $(\Phi - 1)K$.

Условия (8.2) означают, что в равновесной системе химические потенциалы каждого из компонентов во всех фазах равны между собой.

Простейшим примером является жидкость, находящаяся в равновесии со своим паром. Выполнение условий (8.2) в этой системе означает равенство химических потенциалов жидкости и пара:

$$\mu(\text{жидкости}) = \mu(\text{пара}).$$

8.2. Правило фаз Гиббса

Наличие набора условий, сопровождающих установление равновесия в гетерогенной системе, позволяет решить вопрос о числе термодинамических степеней свободы, которыми обладают многофазные многокомпонентные системы. Под термодинамической степенью свободы понимают независимый термодинамический параметр равновесной системы, изменение которого в определенных пределах приводит к изменению химического потенциала одного или более компонентов и не вызывает исчезновения одних и образования других фаз или компонентов.

Число независимых термодинамических степеней свободы равновесной термодинамической системы называется вариантностью системы (N_F).

Если система не обладает степенями свободы ($N_F = 0$), то она называется **инвариантной** (или **нульвариантной**).

Для вычисления вариантности системы рассмотрим сначала многофазную многокомпонентную равновесную систему без химических реакций. Для полной характеристики этой системы необходимо указать количества всех компонентов во всех фазах, что означает задание $K\Phi$ параметров. Кроме этого необходимо также задать значения температуры и давления (еще два параметра). Если система находится в поле, например магнитном или электрическом, то необходимо добавить еще и параметры, описывающие намагниченность или поляризацию. Однако последние случаи на практике встречаются довольно редко. Поэтому далее будем полагать, что для описания многофазной и многокомпонентной системы необходимо задать $K\Phi + 2$ параметров. Далекo не все эти параметры линейно независимы. Действительно, задание всех этих параметров позволяет определить, например, полное число молей вещества в каждой фазе:

$$n_j = \sum_i n_{ij}, \quad j = 1, 2, \dots, \Phi,$$

так как значения n_{ij} известны. Несмотря на то что с практической точки зрения количество той или иной фазы может быть очень

важной характеристикой системы, механическое изменение количества какой-либо фазы без изменения ее относительного состава не означает изменения независимого термодинамического параметра. При этом не происходит изменения химических потенциалов отдельных компонентов.

В качестве примера можно привести жидкость, находящуюся в равновесии с насыщенным паром под поршнем. Изотермическое поднятие или опускание поршня приведет лишь к изменению объемов паровой и жидкой фаз. В то же время изменение объема не сказывается на давлении в системе. Таким образом, в рассматриваемом случае объем не является термодинамической степенью свободы. Химические потенциалы воды в обеих фазах при движении поршня не меняются.

Если увеличить объем системы настолько, что вся жидкость перейдет в паровую фазу, то дальнейшее увеличение объема сделает пары ненасыщенными и поэтому скажется на давлении. При этом объем уже можно рассматривать в качестве термодинамической степени свободы.

Следовательно, Φ параметров, характеризующих количество каждой фазы, нельзя считать линейно независимыми.

Итак, минимальное число параметров, которое нужно знать, чтобы охарактеризовать гетерогенную систему, равно

$$K\Phi + 2 - \Phi = (K - 1)\Phi + 2.$$

Термодинамическое равновесие в соответствии с уравнениями (8.2) налагает $K(\Phi - 1)$ дополнительных условий. Поэтому вариантность равновесной системы

$$N_F = (K - 1)\Phi + 2 - K(\Phi - 1) = K - \Phi + 2. \quad (8.3)$$

Это выражение называется **правилом фаз Гиббса**. Оно справедливо в отсутствие равновесных химических реакций в системе.

При возможности установления между компонентами в каждой фазе химического равновесия, которое описывается R независимыми реакциями, возникает еще R дополнительных условий, поскольку концентрации компонентов оказываются связанными друг с другом уравнениями химического равновесия. В этом случае вариантность системы равна

$$N_F = K - \Phi + 2 - R. \quad (8.4)$$

Если на систему наложен ряд дополнительных условий q , то вариантность оказывается равной

$$N_F = K - \Phi + 2 - R - q. \quad (8.5)$$

Например, если рассматривается диссоциация исходно введенного в систему HCl на H_2 и Cl_2 :



то в силу сохранения количества химических элементов в качестве дополнительного условия можно использовать равенство концентраций H_2 и Cl_2 . В общем случае концентрации H_2 и Cl_2 могут выступать в роли независимых параметров.

Рассмотрим некоторые простейшие примеры.

1. *Однокомпонентные системы.* Для таких систем

$$N_F = K - \Phi + 2 = 3 - \Phi.$$

Очевидно, что N_F в этом случае может принимать значения 2, 1, 0, если число фаз равно соответственно 1, 2, 3.

Если фаза единственна, то $N_F = 2$. Этому случаю отвечает, например, газ. Независимыми параметрами здесь можно считать, например, T и P , плотность и T и т. д.

Если система состоит из двух фаз, то $N_F = 1$. Этой ситуации отвечает, например, жидкость, находящаяся в равновесии со своим паром. Независимым параметром может служить T или P и т. д.

Если система состоит из трех фаз, то число термодинамических степеней свободы равно нулю. Например, система, содержащая твердую фазу, жидкость и пар одновременно (тройная точка, см. разд. 10.7). Поскольку такая система невариантна, то любое изменение температуры или давления относительно их значений в тройной точке приводит к исчезновению одной из фаз. Типичным примером является тройная точка воды.

2. *Двухкомпонентные системы.* Для таких систем

$$N_F = K - \Phi + 2 = 2 - \Phi + 2 = 4 - \Phi.$$

Число фаз в системе может быть 1, 2, 3 и 4, а вариантность системы соответственно 3, 2, 1, 0.

Ситуации с $\Phi = 1$ соответствует, например, смесь двух газов. Независимыми параметрами могут являться T , P и мольная доля какого-либо из реагентов X .

Ситуации с $\Phi = 2$ соответствует, например, смесь двух веществ в равновесии с паровой фазой. Независимые параметры — T и X ; T и P и т. д. В качестве другого типичного примера можно упомянуть насыщенный раствор твердого вещества в жидкости.

Следует отметить, что для двухкомпонентных систем можно ожидать наличия невариантных “квадрупольных” точек, в кото-

рых сосуществуют сразу четыре различные фазы. Свойства квадрупольных точек аналогичны свойствам тройных (см. разд. 10.7).

Аналогичным образом можно рассмотреть и другие ситуации.

8.3. Летучесть и активность конденсированного вещества

Под летучестью жидкости или твердого тела понимают летучесть их равновесных насыщенных паров. Активность конденсированного вещества определяют точно так же, как и газов. Под активностью жидкого или твердого вещества понимают отношение летучести в данном состоянии к летучести вещества в стандартном состоянии:

$$a = f/f^\circ. \quad (8.6)$$

В отличие от газа значение летучести f° для стандартного состояния жидкого или твердого вещества в большинстве ситуаций не равно единице. Поэтому в общем случае $a \neq f$.

Существуют два подхода к описанию активности вещества в конденсированном состоянии.

В первом подходе, применяемом обычно к чистым (индивидуальным) веществам, стандартное состояние выбирается при температуре T и стандартном давлении P_0 . Химический потенциал вещества конденсированного тела запишем так:

$$\mu = \mu^\circ(T, P_0) + RT \ln a. \quad (8.7)$$

Из (8.7) следует, что активность при любых температурах, но при $P_0 = 1$ бар, всегда равна единице. Все изменения химического потенциала, связанные с изменением давления над конденсированным телом, заключены во втором слагаемом, определяющем активность. Однако не следует думать, что активность является функцией только давления или концентрации. На самом деле активность зависит и от температуры, так как при одном и том же давлении, не равном P_0 , но при разных температурах значения активности будут различными. В этом легко убедиться.

Действительно, при давлениях, отличных от P_0 , активность легко определить из уравнения, описывающего зависимость химического потенциала от давления:

$$\mu = \mu^\circ(T) + \int_{P_0}^P \bar{V} dP, \quad (8.8)$$

где \bar{V} — объем одного моля конденсированного вещества.

Сравнивая выражения (8.7) и (8.8), получаем

$$\ln a = (1/RT) \int_{P_0}^P \bar{V} dP. \quad (8.9)$$

Из выражения (8.9) видно, что активность является функцией и давления, и температуры. Если сжимаемостью конденсированного вещества пренебречь, то

$$\ln a = \bar{V}(P - P_0)/RT. \quad (8.10)$$

В этом приближении химический потенциал конденсированного вещества зависит от давления линейно:

$$\mu = \mu(T, P) = \mu^\circ(T, P_0) + \bar{V}(P - P_0). \quad (8.11)$$

Значение a при не очень высоких давлениях мало отличается от единицы. Например, для воды при $P = 100$ бар и $T = 298$ К значение $a = 1,076$. Это также означает, что парциальное давление насыщенных паров жидкой воды при общем давлении 100 атм в 1,076 раза больше нормального давления паров воды при общем давлении 1 атм. Поэтому влиянием давления на величину активности зачастую пренебрегают, хотя это приемлемо далеко не во всех случаях.

Выражение (8.7) в принципе применимо не только к чистым соединениям, но и к веществам в смесях. В этом случае активность компонента зависит не только от давления, но и от состава смеси. Однако при изучении смесей чаще используют второй подход для описания активности.

Во втором подходе за стандартное состояние принимается состояние индивидуального конденсированного вещества при любых давлениях или температурах. Это означает, что теперь всегда активность чистого вещества равна единице:

$$a = 1.$$

Химический потенциал запишем в виде

$$\mu = \mu^*(T, P) + RT \ln a, \quad (8.12)$$

где для обозначения стандартного значения химического потенциала используется величина со звездочкой, чтобы подчеркнуть разницу с обычным подходом, в котором давление фиксировано. Значения стандартных химических потенциалов в обоих подходах связаны друг с другом соотношением

$$\mu^*(T, P) = \mu^\circ(T, P_0) + \int_{P_0}^P \bar{V} dP.$$

Второй подход удобен при рассмотрении смесей и растворов, когда активность зависит от состава. Необходимо отметить, что в смесях активность составляющих компонентов является функцией не только состава, но и температуры, и давления.

В рамках первого подхода из уравнения (8.7) в соответствии с соотношением Гиббса—Гельмгольца получаем дифференциальные уравнения для активности:

$$\left(\frac{\partial \ln a}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial[(\mu - \mu^\circ)/RT]}{\partial T} = -\frac{\bar{H} - \bar{H}^\circ}{RT^2}, \quad (8.13)$$

$$\left(\frac{\partial \ln a}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial[(\mu - \mu^\circ)/RT]}{\partial P} = -\frac{\bar{V}}{RT}, \quad (8.14)$$

где \bar{H}° — мольная энтальпия в стандартном состоянии при температуре T .

Заметим, что уравнение (8.14) не содержит мольного объема \bar{V}° в отличие от предыдущего уравнения, где имеется \bar{H}° . Это связано с тем, что μ° характеризует систему при фиксированном давлении, равном P_0 , поэтому

$$\bar{V}^\circ = \left(\frac{\partial \mu^\circ}{\partial P}\right)_T = 0.$$

В рамках второго подхода в ситуации с чистыми веществами производные от $\ln a$ по T и P обращаются в нуль, а в случае смесей формулы для $(\partial \ln a / \partial T)_P$ и $(\partial \ln a / \partial P)_T$ аналогичны соотношениям (8.13) и (8.14).

По аналогии с коэффициентом летучести γ вводят коэффициент активности, который связывает активность и мольную долю или активность и концентрацию:

$$a = \gamma_x X; \quad (8.15)$$

$$a = \gamma_c C. \quad (8.16)$$

Для газов коэффициент активности совпадает с коэффициентом летучести.

Вообще говоря, запись химического потенциала вещества с помощью активностей и выражения (8.7) является наиболее общей формой его описания. В этом случае константа равновесия химической реакции

$$K_a = \prod_i a_i^{\nu_i} = \exp[-\Delta_r G^\circ(T)/RT], \quad (8.17)$$

где

$$\Delta_r G^\circ(T) = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) + \sum_j \nu_j \mu_j^*(T), \quad (8.18)$$

и суммирование по i происходит по компонентам, стандартное состояние которых выбирается при 1 бар, а суммирование по j происходит для остальных компонентов, у которых давление в стандартном состоянии не фиксировано.

8.4. Химическое равновесие с участием конденсированных веществ

Химическое равновесие с участием конденсированных веществ определяется общим уравнением (3.20). Тем не менее представляет интерес проанализировать некоторые частные случаи равновесия с участием конденсированных веществ, когда последние не склонны образовывать твердые растворы.

Рассмотрим реакцию превращения одного твердого вещества в другое:



Типичным примером такой реакции являются полиморфные превращения веществ, способных существовать в различных кристаллических состояниях.

Для осуществления реакции обычно изменяют температуру системы при постоянном давлении. Качественные зависимости химических потенциалов от температуры для обоих веществ представлены на рис. 8.1, *a*. Видно, что обе кривые могут пересечься только в одной точке. Ниже точки пересечения в системе присутствует вещество только в одном состоянии, а выше — в другом. На рисунке выше точки пересечения в системе присутствует вещество только в форме В ($\mu_B < \mu_A$), а ниже — только в форме А ($\mu_A < \mu_B$). Следовательно, вводить константу равновесия для рассмотренной ситуации не имеет смысла.

В некоторых случаях для превращения одного вещества в другое наряду с изменением температуры меняют и давление. Зависимость химического потенциала от давления для конденсированных тел имеет иной характер, чем для газов: значительные изменения μ наблюдаются только при очень высоких давлениях. С учетом зависимости от давления химические потенциалы веществ А и В равны

$$\mu(A, P) = \mu^\circ(A, P_0) + \int_{P_0}^P \bar{V}_A dP, \quad \mu(B, P) = \mu^\circ(B, P_0) + \int_{P_0}^P \bar{V}_B dP. \quad (8.19)$$

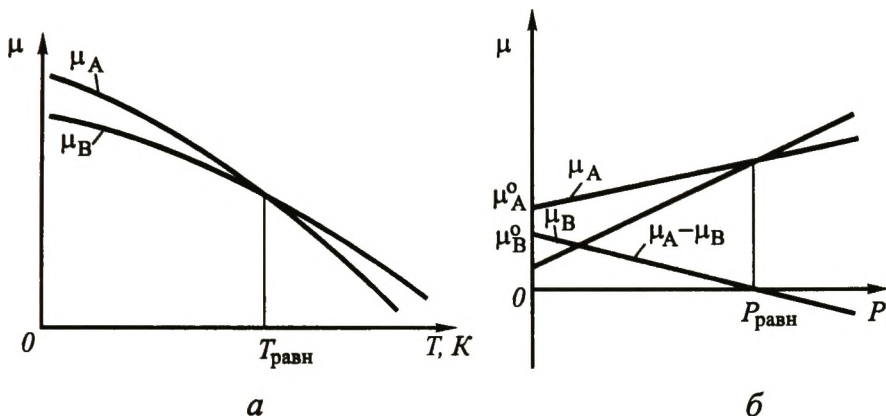


Рис. 8.1. Изменение химических потенциалов в реакции $A_{ТВ} = B_{ТВ}$ в зависимости от температуры (а) и давления (б)

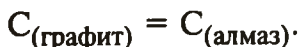
Обычно величины \bar{V}_A и \bar{V}_B несколько уменьшаются с ростом давления, но для качественного анализа можно предположить, что они не зависят от давления. Тогда

$$\mu_A = \mu_A^{\circ} + \bar{V}_A(P - P_0), \quad \mu_B = \mu_B^{\circ} + \bar{V}_B(P - P_0). \quad (8.20)$$

В точных расчетах необходимо, конечно, использовать точные уравнения (8.19). Равновесная ситуация ($\mu_A = \mu_B$) и сосуществование обоих веществ при фиксированной температуре, но при изменении давления могут реализоваться только в одной точке. Эта ситуация проиллюстрирована на рис. 8.1, б. Следует отметить, что зависимости μ_A и μ_B от давления могут пересечься, если $\bar{V}_A < \bar{V}_B$.

Из рис. 8.1, б видно, что если давление в системе ниже $P_{\text{равн}}$, то в ней присутствует только вещество в форме В ($\mu_B < \mu_A$), а если давление выше $P_{\text{равн}}$, то в системе имеется только вещество А ($\mu_A < \mu_B$).

В качестве примера такой твердофазной реакции рассмотрим переход графит—алмаз:



При равновесии двух твердых фаз

$$\Delta_r \bar{G} = \Delta_r \bar{G}^{\circ} + \Delta_r \bar{V}^{\circ}(P - 1) = \Delta_r \bar{H}^{\circ} - T \Delta_r \bar{S}^{\circ} + \Delta_r \bar{V}^{\circ}(P - 1) = 0.$$

Подставляя значения $\Delta_r \bar{H}^{\circ}$, $\Delta_r \bar{S}^{\circ}$ и $\Delta_r \bar{V}^{\circ}$ из справочных данных: $\Delta_r \bar{H}_{(298)}^{\circ} = 1,828$ кДж/моль, $\Delta_r \bar{S}_{(298)}^{\circ} = -3,372$ Дж/(моль · К),

$\Delta_r \bar{V}^\circ = -1,884 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$, получаем взаимосвязь между P (в барах) и T (в К):

$$1000 + 1,84T - 0,103P = 0.$$

Таким образом, при 0 К давление сосуществования фаз графит — алмаз равно 9708 бар, при 298 К давление равновесия — 15500 бар, а при 1000 К — уже 27600 бар.

Интересно рассмотреть случай, когда в реакции наряду с конденсированными веществами принимают участие и газообразные вещества, например:



Этой ситуации отвечает реакция разложения известняка



В равновесии

$$\mu_A = \mu_B + \mu_C,$$

или

$$\mu_A - \mu_B = \mu_C.$$

При давлениях меньше 10^3 бар влияние давления на химический потенциал твердого тела в большинстве случаев невелико и им зачастую пренебрегают, особенно когда в реакции участвуют газообразные вещества. Поэтому, полагая при фиксированной температуре $a_A = a_B = 1$, можно записать

$$\mu_A - \mu_B \approx \mu_A^\circ - \mu_B^\circ.$$

Константа равновесия будет иметь вид

$$K_a = a_B a_C / a_A \approx a_C \approx P_C.$$

Как видно, значение константы равновесия равно давлению газового компонента C , но это отнюдь не означает, что константа равновесия не зависит от термодинамических параметров веществ A и B . Действительно,

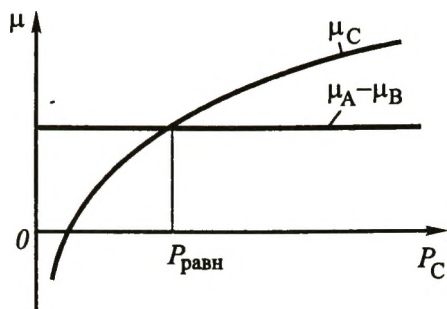
$$K_a = \exp[-\Delta_r G^\circ(T)/RT],$$

где

$$\Delta_r G^\circ(T) = \mu_B^\circ + \mu_C^\circ - \mu_A^\circ.$$

Зависимости химических потенциалов от давления газообразного компонента приведены на рис. 8.2. Видно, что при фиксированной температуре равновесие достигается только при одном определенном давлении.

Рис. 8.2. Изменение химических потенциалов в реакции $A_{\text{ТВ}} = B_{\text{ТВ}} + C_{\text{газ}}$ в зависимости от давления в условиях, когда химический потенциал твердых тел от давления не зависит



Для процессов разложения твердых веществ с образованием газообразных компонентов вводят понятие температуры разложения. Под температурой разложения понимают такое значение температуры, при которой давление равновесных газовых компонентов в сумме равно внешнему, под которым, если это дополнительно не оговорено, понимают атмосферное, равное P_0 .

В качестве примера рассмотрим более детально процесс разложения известняка. Рассчитаем температуру его разложения при атмосферном давлении. В этом случае величины

$$K_P = 1, \Delta_r G^\circ(T) = 0.$$

Из последнего уравнения, подставляя зависимости от температуры для изменения энтальпии и энтропии, находим, что температура разложения известняка равна 1162 К.

В случае многокомпонентной системы, в которой протекает несколько линейно независимых реакций с участием как конденсированных, так и газообразных веществ, химическое равновесие можно описать с помощью уравнений, аналогичных уравнениям (5.13) или (5.16). Если реакция протекает при постоянном объеме системы V , то

$$K_{P_j} = \prod_i P_i^{\nu_{ij}} = (RT/V)^{\Delta \nu_j} \prod_i (n_{i0} + \sum_j \nu_{ij} \xi_j)^{\nu_{ij}} \prod_k a_k^{\nu_{kj}}, \quad (8.21)$$

а при постоянном давлении —

$$K_{P_j} = \prod_i P_i^{\nu_{ij}} = \frac{P^{\Delta \nu_j}}{(N_0 + \sum_j \Delta \nu_j \xi_j)^{\Delta \nu_j}} \prod_i \left(n_{i0} + \sum_j \nu_{ij} \xi_j \right)^{\nu_{ij}} \prod_k a_k^{\nu_{kj}}. \quad (8.22)$$

Здесь величины ν_{ij} , $\Delta \nu_j$, n_{i0} и N_H относятся лишь к газофазным компонентам; величины a_k определяют активности только конденсированных веществ. В случае необходимости можно внести в уравнения (8.21) и (8.22) поправки, связанные с отклонениями от идеальности для газофазных компонентов.

8.5. Самостоятельные упражнения

1. Влияют ли вещества, не участвующие в реакции, на вариантность системы? Рассмотреть случай равновесного проведения реакции $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$:

- а) в вакууме;
- б) в атмосфере азота;
- в) в воздушной среде.

Считать, что воздух представляет собой многокомпонентную смесь.

2. Сколько степеней свободы имеет гомогенная смесь двух жидкостей А + В, сообщающаяся через различные полупроницаемые перегородки с чистыми жидкостями? Обе жидкости нелетучи.

3. В эксикатор помещены три открытых сосуда. В каждом сосуде находится водный раствор одного из трех нелетучих веществ. Сколько степеней свободы имеет эта система?

4. Сколько степеней свободы имеет вещество в критической точке?

5. Влияет ли на вариантность системы отсутствие какого-либо из компонентов в некоторых фазах?

6. Сколько независимых компонентов и степеней свободы имеют системы, содержащие:

- а) CO_2 , CO , O_2 ;
- б) CO_2 , CO , O_2 при 300 К;
- в) CO_2 , CO , O_2 в условиях химического равновесия;
- г) CO_2 , CO , O_2 в условиях химического равновесия, но в ситуации, когда в сосуд первоначально вводится только CO_2 ?

7. Сколько степеней свободы имеет система, содержащая: Fe , FeO , Fe_3O_4 , CO_2 , CO в условиях, когда:

- а) химические реакции отсутствуют;
- б) химическое равновесие существует?

Привести примеры независимых параметров системы.

8. В вакуумированном эксикаторе в отдельных открытых стаканах находятся вещества MgCO_3 , BaCO_3 , CaCO_3 . Температура системы изменяется в таких пределах, что каждое вещество может разлагаться. Сколько термодинамических степеней свободы имеет данная система? Что представляет собой равновесная система?

9. Чему равна полезная работа обратимого процесса в системе, где протекает химическая реакция с участием конденсированных веществ?

10. Изменить уравнение (8.22) таким образом, чтобы учесть неидеальность газообразных компонентов.

ТЕРМОДИНАМИКА СМЕСЕЙ

Под гомогенной смесью или раствором понимают однородную однофазную многокомпонентную систему. Примерами гомогенных смесей могут служить смесь газов, жидкий или твердый раствор и т.д. Смесь может быть и гетерогенной. В этом случае она состоит из нескольких гомогенных смесей, имеющих поверхность раздела.

Рассмотрим общие вопросы термодинамики смесей и получим основные соотношения между термодинамическими величинами, характеризующими смесь.

9.1. Однородные функции

Для описания гомогенных смесей важно математическое понятие *однородной функции*.

Рассмотрим гомогенную смесь, содержащую K различных компонентов в количествах n_1, n_2, \dots, n_K моль соответственно. Существенно, что некоторые из термодинамических функций, описывающих такие системы, являются однородными функциями состава.

Функция называется однородной порядка m относительно переменных n_i , если выполняется соотношение

$$f(\alpha n_1, \alpha n_2, \dots, \alpha n_K) = \alpha^m f(n_1, n_2, \dots, n_K).$$

Функции типа $f(n_1, n_2, \dots, n_K)$ будем представлять в виде $f(n_1, \dots)$ или $f(n_i)$, где $i = 1, 2, \dots, K$.

Очевидно, что для $\partial f / \partial \alpha$ справедливо

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial \alpha} &= \frac{\partial f(\alpha n_1, \alpha n_2, \dots, \alpha n_K)}{\partial(\alpha n_1)} n_1 + \frac{\partial f(\alpha n_1, \alpha n_2, \dots, \alpha n_K)}{\partial(\alpha n_2)} n_2 + \dots \\ &\dots + \frac{\partial f(\alpha n_1, \alpha n_2, \dots, \alpha n_K)}{\partial(\alpha n_K)} n_K = m \alpha^{m-1} f(n_1, n_2, \dots, n_K). \end{aligned}$$

В термодинамике обычно встречаются функции первого (экстенсивные величины) и нулевого (интенсивные величины) порядков. Рассмотрение однородных функций нулевого порядка особого интереса не представляет, поэтому ограничимся анализом свойств однородных функций первого порядка, к которым относятся, например, G , V и др.

При $m = 1$ получаем

$$f(\alpha n_1, \dots) = \alpha f(n_1, \dots) \quad (9.1)$$

и

$$\frac{\partial f(\alpha n_1, \alpha n_2, \dots, \alpha n_K)}{\partial(\alpha n_1)} n_1 + \frac{\partial f(\alpha n_1, \alpha n_2, \dots, \alpha n_K)}{\partial(\alpha n_2)} n_2 + \dots \\ \dots + \frac{\partial f(\alpha n_1, \alpha n_2, \dots, \alpha n_K)}{\partial(\alpha n_K)} n_K = f(n_1, n_2, \dots, n_K).$$

Из последнего уравнения следует, что для однородных функций первого порядка можно написать, полагая $\alpha = 1$,

$$f(n_1, n_2, \dots, n_K) = \frac{\partial f}{\partial n_1} n_1 + \frac{\partial f}{\partial n_2} n_2 + \dots + \frac{\partial f}{\partial n_K} n_K. \quad (9.2)$$

Наряду с переменными n_i в термодинамических функциях присутствуют также температура и давление, поскольку среди всех наборов стандартных переменных только они являются интенсивными величинами. Например, объем системы при постоянных температуре и давлении является однородной функцией первого порядка относительно количества отдельных компонентов. Следовательно,

$$V(T, P, \alpha n_i) = \alpha V(T, P, n_i)$$

и

$$V(T, P, n_i) = \sum_{j=1}^k \left(\frac{\partial V(T, P, n_i)}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_{i \neq j}} n_j.$$

Для любой термодинамической величины $\Phi(T, P, n_i)$, являющейся однородной функцией первого порядка по отношению к переменным n_i , можно написать уравнения, аналогичные уравнениям (9.1) и (9.2):

$$\Phi(T, P, \alpha n_i) = \alpha \Phi(T, P, n_i)$$

и

$$\Phi(T, P, n_i) = \sum_{j=1}^k \left(\frac{\partial \Phi(T, P, n_i)}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_{i \neq j}} n_j. \quad (9.3)$$

Рассмотрим ситуацию с термодинамическими потенциалами.

Очевидно, что однородной функцией первого порядка относительно n_i является энергия Гиббса $G(T, P, n_i)$:

$$G(T, P, \alpha n_i) = \alpha G(T, P, n_i).$$

В то же время энергия Гельмгольца $A = A(T, V, n_i)$ не является однородной функцией относительно n_i . Действительно, если изменить все величины n_i в одинаковое число раз путем механиче-

ского изменения размера системы, то объем системы также изменится в то же число раз. Следовательно, энергия Гельмгольца не будет однородной функцией только переменных n_i . Если же объем при изменении величин n_i поддерживать постоянным, то будут меняться концентрации компонентов в системе и, следовательно, взаимодействия между ее частями. Это приведет к нелинейному изменению величины A с изменением величин n_i . Таким образом, энергия Гельмгольца не является однородной функцией только переменных n_i .

Аналогичным путем можно показать, что внутренняя энергия и энтальпия также не будут однородными функциями величин n_i . Следовательно, из всех четырех термодинамических потенциалов только энергия Гиббса является однородной функцией относительно переменных n_i , и именно ее чаще всего используют при термодинамическом описании смесей.

9.2. Парциальные мольные величины

Существенную роль в теории равновесных гетерогенных систем играют парциальные мольные величины.

Парциальной мольной величиной $\bar{\Phi}_i$ называется частная производная от любой экстенсивной (аддитивной) функции Φ по количеству i -го компонента:

$$\bar{\Phi}_i = \left(\frac{\partial \Phi(T, P, n_j)}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (9.4)$$

Обратим внимание на то, что парциальная мольная величина вычисляется при постоянных значениях интенсивных переменных T и P . В дальнейшем в целях упрощения записи при обращении к парциальным мольным величинам не будем дополнительно указывать на постоянство температуры и давления.

Величины $\bar{\Phi}_i$ обычно не вводят для характеристики многофазной системы в целом. Парциальные мольные величины вычисляют только для отдельных фаз.

В случае однородных термодинамических функций первого порядка величина Φ , характеризующая отдельную фазу, связана с парциальными мольными величинами в соответствии с уравнением (9.3) соотношением

$$\Phi = \sum_i \bar{\Phi}_i n_i. \quad (9.5)$$

Например:

$$G = \sum_i \bar{G}_i n_i, \quad V = \sum_i \bar{V}_i n_i.$$

Исходя из (9.4) и (9.5), можно получить ряд полезных соотношений для парциальных мольных величин. С этой целью продифференцируем выражение (9.5) по n_j . Напомним, что производная $\partial\Phi/\partial n_j$ представляет собой парциальную мольную величину $\bar{\Phi}_j$. Получаем

$$\bar{\Phi}_j = \sum_i \frac{\partial \bar{\Phi}_i}{\partial n_j} n_i + \bar{\Phi}_j. \quad (9.6)$$

Заметим, что производная $\partial \bar{\Phi}_i / \partial n_j$ берется при постоянных значениях T, P и $n_i \neq n_j$. Из соотношения (9.6) следует, что

$$\sum_i \frac{\partial \bar{\Phi}_i}{\partial n_j} n_i = 0. \quad (9.7)$$

Уравнение (9.7) можно представить и в несколько ином виде. Действительно, учитывая (9.4), можно записать, что

$$\sum_i \frac{\partial^2 \Phi}{\partial n_i \partial n_j} n_i = 0. \quad (9.8)$$

Меняя порядок дифференцирования, из уравнения (9.8) получаем

$$\sum_i \frac{\partial \bar{\Phi}_i}{\partial n_i} n_i = 0. \quad (9.9)$$

Отметим, что

$$\frac{\partial \bar{\Phi}_i}{\partial n_j} = \frac{\partial \bar{\Phi}_j}{\partial n_i} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial n_i \partial n_j},$$

так как величина второй смешанной производной не зависит от порядка дифференцирования.

На практике очень большое значение имеют двухкомпонентные системы. Для них из соотношений (9.7) и (9.9) находим

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{\Phi}_1}{\partial n_1} n_1 + \frac{\partial \bar{\Phi}_2}{\partial n_1} n_2 &= 0, & \frac{\partial \bar{\Phi}_1}{\partial n_2} n_1 + \frac{\partial \bar{\Phi}_2}{\partial n_2} n_2 &= 0, \\ \frac{\partial \bar{\Phi}_1}{\partial n_1} n_1 + \frac{\partial \bar{\Phi}_1}{\partial n_2} n_2 &= 0, & \frac{\partial \bar{\Phi}_2}{\partial n_1} n_1 + \frac{\partial \bar{\Phi}_2}{\partial n_2} n_2 &= 0. \end{aligned} \quad (9.10)$$

Из уравнений (9.10) получаем важные соотношения

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{\Phi}_1}{\partial n_1} / \frac{\partial \bar{\Phi}_2}{\partial n_1} = -n_2/n_1, \quad \frac{\partial \bar{\Phi}_1}{\partial n_2} / \frac{\partial \bar{\Phi}_2}{\partial n_2} = -n_2/n_1, \\ \frac{\partial \bar{\Phi}_1}{\partial n_1} / \frac{\partial \bar{\Phi}_1}{\partial n_2} = -n_2/n_1, \quad \frac{\partial \bar{\Phi}_2}{\partial n_1} / \frac{\partial \bar{\Phi}_2}{\partial n_2} = -n_2/n_1. \end{aligned} \quad (9.11)$$

При изучении смесей обычно используют экстенсивные функции, относящиеся к одному моль смеси. Величину, характеризующую один моль смеси, будем обозначать через $\bar{\Phi}$. Тогда можно записать

$$\Phi = \bar{\Phi} N, \quad (9.12)$$

где N — полное число молей смеси.

Так как $\bar{\Phi}$ — однородная функция первого порядка, то она не зависит от N . Это следует из (9.12). Действительно, при увеличении содержания в системе каждого компонента в α раз во столько же раз возрастает не только величина Φ , но и величина N . Следовательно, величина $\bar{\Phi}$ от N не зависит.

Мольная величина $\bar{\Phi}$ зависит от мольных долей компонентов, которые определяют обычным образом:

$$X_i = n_i/N.$$

Величина $\bar{\Phi}$ связана с парциальными мольными величинами соотношением

$$\bar{\Phi} = \sum_i \bar{\Phi}_i X_i, \quad (9.13)$$

которое легко следует из равенств

$$\Phi = N\bar{\Phi} = \sum_i \bar{\Phi}_i n_i = N \sum_i \bar{\Phi}_i X_i. \quad (9.14)$$

Из уравнения (9.14) следует, что если $\bar{\Phi}$ не зависит от N , то при постоянном относительном составе и $\bar{\Phi}_i$ также не зависит от N . Существенно, что если Φ — однородная функция переменных n_i , то $\bar{\Phi}$ не является однородной функцией переменных X_i . Тем не менее удобнее иметь дело не с полным числом молей n_i различных веществ, а с мольной долей i -го компонента. Существенно важное отличие набора переменных $\{n_i\}$ от набора переменных $\{X_i\}$: набор

переменных $\{n_i\}$ является линейно независимым, в то время как набор переменных $\{X_i\}$ линейно зависим в силу соотношения

$$\sum_i X_i = 1. \quad (9.15)$$

Тем не менее, несмотря на существование соотношения (9.15), мольную величину $\bar{\Phi}$ зачастую записывают в виде функции от полного набора переменных $\{X_i\}$, что бывает удобно по соображениям симметрии записи величины $\bar{\Phi}$.

При переходе от переменных n_i к переменным X_i необходимо снова получить выражения для парциальных мольных величин и найти соотношения между ними.

Выразим величины $\bar{\Phi}_i$ через $\bar{\Phi}(X_i)$. Для дальнейшего изложения неважно, как записано выражение для $\bar{\Phi}(X_i)$: оно может включать как все переменные X_i , так и только линейно независимый набор, в котором число переменных на единицу меньше. Независимо от варианта записи величины $\bar{\Phi}(X_i)$ все переменные, входящие в выражение для $\bar{\Phi}(X_i)$, будем считать линейно независимыми. Если функция $\bar{\Phi}(X_i)$ записана через полный набор переменных $\{X_j\}$, то переход к линейно независимому набору с помощью соотношения (9.15) должен осуществляться только на конечной стадии вычислений.

Согласно определению парциальной мольной величины, имеем

$$\bar{\Phi}_i = \frac{\partial \Phi}{\partial n_i} = \frac{\partial(\bar{\Phi}N)}{\partial n_i} = N \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial n_i} + \bar{\Phi} \frac{\partial N}{\partial n_i}, \quad (9.16)$$

где величина $\partial N / \partial n_i$ тождественно равна единице. Далее

$$\frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial n_i} = \sum_j \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial X_j} \frac{\partial X_j}{\partial n_i} = - \sum_j \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial X_j} \frac{n_j}{N^2} + \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial X_i} \frac{1}{N} = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial X_i} - \sum_j X_j \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial X_j} \right). \quad (9.17)$$

Подставляя выражение (9.17) в (9.16), получаем

$$\bar{\Phi}_i = \bar{\Phi} + \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial X_i} - \sum_j X_j \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial X_j}. \quad (9.18)$$

Обратим внимание на то, что

$$\bar{\Phi}_i \neq \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial X_i}. \quad (9.19)$$

В случае двухкомпонентной системы для $\bar{\Phi}_i$ находим:

$$\begin{aligned}\bar{\Phi}_1 &= \bar{\Phi} + (1 - X_1) \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial X_1} - X_2 \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial X_2}, \\ \bar{\Phi}_2 &= \bar{\Phi} - X_1 \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial X_1} + (1 - X_2) \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial X_2}.\end{aligned}\tag{9.20}$$

Так как в двухкомпонентной системе величину $\bar{\Phi}(X_1, X_2)$ можно всегда записать в виде функции только одной переменной, например $\bar{\Phi}(X_2)$, то выражения (9.20) будут иметь вид

$$\bar{\Phi}_1(X_2) = \bar{\Phi}(X_2) - X_2 \partial \bar{\Phi} / \partial X_2,\tag{9.21}$$

$$\bar{\Phi}_2(X_2) = \bar{\Phi}(X_2) + (1 - X_2) \partial \bar{\Phi} / \partial X_2.$$

Теперь получим соотношения типа (9.7), заменив n_i на X_i .

Рассмотрим для этого уравнение (9.7). Переходя к переменным X_i и N , для производной $\partial \bar{\Phi}_i / \partial n_j$ по аналогии с (9.16) получаем

$$\frac{\partial \bar{\Phi}_i}{\partial n_j} = \sum_{\kappa} \frac{\partial \bar{\Phi}_i}{\partial X_{\kappa}} \frac{\partial X_{\kappa}}{\partial n_j} = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial \bar{\Phi}_i}{\partial X_j} - \sum_{\kappa} X_{\kappa} \frac{\partial \bar{\Phi}_i}{\partial X_{\kappa}} \right).\tag{9.22}$$

Подставляя уравнение (9.22) в (9.7), находим

$$\sum_i X_i \frac{\partial \bar{\Phi}_i}{\partial X_j} - \sum_{i, \kappa} X_i X_{\kappa} \frac{\partial \bar{\Phi}_i}{\partial X_{\kappa}} = 0,\tag{9.23}$$

что и является формальным аналогом (9.7). В то же время, если рассмотреть, например, первое слагаемое в уравнении (9.23), подставив в него выражение для $\bar{\Phi}_i$ из формулы (9.18), получим

$$\sum_i X_i \frac{\partial \bar{\Phi}_i}{\partial X_j} = 0,\tag{9.24}$$

что и по форме напоминает уравнение (9.7).

В случае двухкомпонентной системы, считая, что $\bar{\Phi}_1$ и $\bar{\Phi}_2$ зависят только от переменной X_2 , из (9.24) получаем

$$X_1 \frac{d\bar{\Phi}_1}{dX_2} + X_2 \frac{d\bar{\Phi}_2}{dX_2} = 0,\tag{9.25}$$

или

$$\frac{d\bar{\Phi}_1}{dX_2} / \frac{d\bar{\Phi}_2}{dX_2} = -X_2 / X_1.\tag{9.26}$$

Последнее уравнение аналогично первому выражению в (9.11).

Для двухкомпонентных систем рассмотрим процедуру вычисления $\bar{\Phi}_1$ и $\bar{\Phi}_2$ из данных по зависимости $\bar{\Phi}$ от X_1 , так как в эксперименте довольно часто измеряют именно мольную величину $\bar{\Phi}$.

Пусть известна зависимость $\bar{\Phi}(X_2)$. Найдем в произвольной точке $X_2 = X_{2,0}$ величины $\bar{\Phi}_1$ и $\bar{\Phi}_2$. Для этого рассмотрим сначала производную от $\bar{\Phi}_2(X_2)$ по X_2 :

$$\frac{d\bar{\Phi}}{dX_2} = K(X_2) = \frac{d(\bar{\Phi}_1 X_1 + \bar{\Phi}_2 X_2)}{dX_2} = \frac{d\bar{\Phi}_1}{dX_2} X_1 + \frac{d\bar{\Phi}_2}{dX_2} X_1 - \bar{\Phi}_1 + \bar{\Phi}_2,$$

где $K(X_2)$ — тангенс угла наклона касательной к кривой, определяемой уравнением $\bar{\Phi} = \bar{\Phi}(X_2)$.

Учитывая (9.25), находим, что для любой точки тангенс угла наклона касательной к кривой $\bar{\Phi}(X_2)$ равен

$$K(X_2) = \bar{\Phi}_2(X_2) - \bar{\Phi}_1(X_2).$$

Уравнение касательной в точке $X_{2,0}$ имеет вид

$$Y(X_2) = \bar{\Phi}(X_{2,0}) + K(X_{2,0})(X_2 - X_{2,0}) = \bar{\Phi}_1(X_{2,0}) + [\bar{\Phi}_2(X_{2,0}) - \bar{\Phi}_1(X_{2,0})]X_2.$$

Из последнего уравнения легко видеть, что если $X_2 = 0$ (или, что то же самое, $X_1 = 1$), то

$$Y(X_1 = 1) = \bar{\Phi}_1(X_{2,0}). \quad (9.27)$$

Аналогично, если $(X_2 = 1)$, то

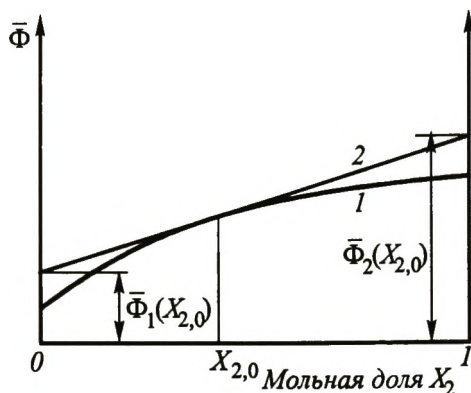
$$Y(X_2 = 1) = \bar{\Phi}_2(X_{2,0}). \quad (9.28)$$

Следовательно, парциальные величины в точке $X_{2,0}$ равны отрезкам, отсекаемым касательной, проведенной в точке $X_{2,0}$, от осей ординат, проведенных при $X_1 = 1$ и $X_2 = 1$ соответственно. Эту процедуру иллюстрирует рис. 9.1.

Для двухкомпонентных систем интересны свойства производных $d\bar{\Phi}_1/dX_2$ и $d\bar{\Phi}_2/dX_2$. Из уравнения (9.26) видно, что

Рис. 9.1. К определению парциальных мольных величин из экспериментальных данных:

- 1 — зависимость $\bar{\Phi}$ от молярной доли X_2 ;
 2 — касательная к кривой $\bar{\Phi}(X_2)$ в точке $X_{2,0}$



1) знаки производных $d\bar{\Phi}_1/dX_2$ и $d\bar{\Phi}_2/dX_2$ всегда противоположны. Это означает, что если одна из величин $\bar{\Phi}_i$ возрастает, то вторая уменьшается, и наоборот;

2) если $X_1 = X_2 = 0,5$, то

$$d\bar{\Phi}_1/dX_2 = -d\bar{\Phi}_2/dX_2.$$

Следовательно, при эквимольном соотношении компонентов тангенсы угла наклона касательных к кривым $\bar{\Phi}_1(X_2)$ и $\bar{\Phi}_2(X_2)$ одинаковы по абсолютной величине, но противоположны по знаку;

3) в точках экстремумов $\bar{\Phi}_1(X_2)$ и $\bar{\Phi}_2(X_2)$ меняют знак. Таким образом, максимум одной парциальной величины приходится на минимум другой, так как изменение знака обеих производных происходит одновременно, но в противоположные стороны.

Кроме того, необходимо отметить следующее:

1. Парциальные мольные величины отражают дифференциальные свойства системы. Это означает, что парциальная мольная величина для i -го компонента представляет собой линейный отклик системы в условиях, когда к ней добавляют очень малое количество этого i -го компонента.

2. Парциальные мольные величины могут иметь значения, не свойственные исходным величинам, например может быть отрицательный парциальный мольный объем, и т. д.

3. Для термодинамических потенциалов U , H и A их парциальные мольные величины не совпадают с химическим потенциалом. Действительно, при вычислении химического потенциала с помощью функций U , H и A необходимо считать постоянными стандартные переменные, в то время как при вычислении парциальных мольных величин постоянными являются переменные T и P .

Парциальная мольная величина совпадает с химическим потенциалом только для энергии Гиббса:

$$\bar{G}_i = (\partial G / \partial n_i)_{T, P, n_{j \neq i}} = \mu_i. \quad (9.29)$$

Это обстоятельство играет важную роль в теории многокомпонентных систем, так как к химическому потенциалу можно применить теорию парциальных мольных величин, а к энергии Гиббса — теорию однородных функций.

4. С парциальными мольными величинами можно обращаться как и с обычными термодинамическими величинами, относящимися к одному молю чистого компонента. Например, если известна величина $\bar{G}_i = \mu_i$, то

$$d\bar{G}_i = d\mu_i = -\bar{S}_i dT + \bar{V}_i dP, \quad (9.30)$$

где

$$\bar{S}_i = -(\partial \bar{G}_i / \partial T)_{P, n_k} = -(\partial \mu_i / \partial T)_{P, n_k}, \quad (9.31)$$

$$\bar{V}_i = -(\partial \bar{G}_i / \partial P)_{P, n_k} = -(\partial \mu_i / \partial P)_{P, n_k}.$$

Действительно,

$$S = -(\partial G / \partial T)_{P, n_k}.$$

Дифференцируя это уравнение по n_i , находим

$$\bar{S}_i = -\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial T} = -\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right) = -\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T},$$

откуда следует первое из уравнений в (9.31). Аналогичным образом можно получить и другие термодинамические соотношения.

9.3. Уравнения Гиббса—Дюгема

Уравнения Гиббса—Дюгема устанавливают связь между термодинамическими параметрами и составом системы и широко используются при изучении зависимостей каких-либо свойств системы от ее химического состава.

Рассмотрим для некоторой фазы однородную функцию первого порядка относительно переменных n_i : $\Phi = \Phi(T, P, n_i)$. Это может быть G , V и др. Для $d\Phi$ в общем случае можно записать

$$d\Phi(T, P, n_i) = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \bar{\Phi}_i dn_i. \quad (9.32)$$

В то же время в силу однородности функции

$$\Phi = \sum_i \bar{\Phi}_i n_i$$

и

$$d\Phi = \sum_i \bar{\Phi}_i dn_i + \sum_i n_i d\bar{\Phi}_i. \quad (9.33)$$

Уравнивая правые части выражений (9.32) и (9.33), получаем **уравнение Гиббса—Дюгема**:

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP - \sum_i n_i d\bar{\Phi}_i = 0. \quad (9.34)$$

Например, для энергии Гиббса получаем

$$-SdT + VdP - \sum_i n_i d\mu_i = 0. \quad (9.35)$$

Отметим, что уравнение Гиббса—Дюгема справедливо во всех случаях, независимо от того, находится рассматриваемая система в равновесии или нет.

В зависимости от условий используют различные формы уравнения (9.35). Если $T = \text{const}$, то

$$VdP - \sum_i n_i d\mu_i = 0,$$

если $P = \text{const}$, то

$$SdT + \sum_i n_i d\mu_i = 0,$$

и если $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$, то

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0. \quad (9.36)$$

На практике в качестве параметров удобно использовать мольные величины и мольные доли. Тогда уравнения (9.34)—(9.36) будут иметь вид

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{P, X_i} dT + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_{T, X_i} dP - \sum_i X_i d\bar{\Phi}_i &= 0, \\ -SdT + VdP - \sum_i X_i d\mu_i &= 0, \end{aligned} \quad (9.37)$$

$$\begin{aligned} VdP - \sum_i X_i d\mu_i = 0, \quad SdT + \sum_i X_i d\mu_i = 0, \\ \sum_i X_i d\mu_i = 0. \end{aligned} \quad (9.38)$$

Уравнение (9.38) используется наиболее часто. В случае двухкомпонентной смеси при условии $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$ для величин $\bar{\Phi}_i$ получаем

$$X_1 d\bar{\Phi}_1 + X_2 d\bar{\Phi}_2 = 0 \quad (9.39)$$

и

$$X_1(\partial\bar{\Phi}_1/\partial X_2)_{T, P} + X_2(\partial\bar{\Phi}_2/\partial X_2)_{T, P} = 0. \quad (9.40)$$

Для \bar{G}_i

$$X_1 d\mu_1 + X_2 d\mu_2 = 0, \quad (9.41)$$

для \bar{V}_i

$$X_1 d\bar{V}_1 + X_2 d\bar{V}_2 = 0.$$

Отметим, что из (9.40) сразу следует выведенное нами ранее уравнение (9.26).

Существенно, что вариантность системы не изменяется при учете уравнений Гиббса—Дюгема, хотя, казалось бы, эти уравнения накладывают дополнительные условия на термодинамическую систему. Действительно, уравнения Гиббса—Дюгема являются следствием однородности функции Φ , и поэтому уравнение (9.34) выполняется всегда тождественно. Так, для величины $d\bar{\Phi}_i$ можно записать

$$d\bar{\Phi}_i(T, P, n_i) = \left(\frac{\partial\bar{\Phi}_i}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial\bar{\Phi}_i}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum_j \left(\frac{\partial\bar{\Phi}_i}{\partial n_j}\right)_{T, P, n_{i \neq j}} dn_j.$$

Подставляя это выражение в уравнение (9.34), получаем

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial\bar{\Phi}}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial\bar{\Phi}}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP - \sum_i n_i \left(\frac{\partial\bar{\Phi}_i}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT - \\ & - \sum_i n_i \left(\frac{\partial\bar{\Phi}_i}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP - \sum_{i, j} n_i \left(\frac{\partial\bar{\Phi}_i}{\partial n_j}\right)_{T, P, n_{i \neq j}} dn_j = 0. \end{aligned}$$

Это уравнение представляет собой тождество, так как

$$\sum_i n_i (\partial\bar{\Phi}_i / \partial n_j)_{T, P, n_{i \neq j}} dn_j = 0$$

в силу (9.7), а

$$\left(\frac{\partial\bar{\Phi}}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT = \sum_i n_i \left(\frac{\partial\bar{\Phi}_i}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT,$$

$$\left(\frac{\partial\bar{\Phi}}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP = \sum_i n_i \left(\frac{\partial\bar{\Phi}_i}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP,$$

что непосредственно следует из (9.5).

9.4. Идеальная и неидеальная смеси

В разд. 4.2 было введено представление об идеальной газовой смеси и выведено выражение для химического потенциала i -го компонента. К сожалению, для конденсированной фазы невозможно применить такой способ, поэтому для описания идеальных смесей в конденсированной фазе используют постулативный подход.

Идеальную гомогенную смесь и химические потенциалы компонентов определим по аналогии со смесью идеальных газов. Для идеального i -го газа в смеси

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^\circ(T) + RT \ln P_i = \mu_i^\circ(T) + \\ &+ RT \ln(PX_i) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln X_i, \end{aligned} \quad (9.42)$$

где P — общее давление в системе; X_i — мольная доля i -го газа;

$$\mu_i^*(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln P. \quad (9.43)$$

По аналогии с (9.42) определим идеальную смесь как систему, в которой химический потенциал i -го компонента имеет вид

$$\mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln X_i, \quad (9.44)$$

где $\mu_i^*(T, P)$ — химический потенциал чистого компонента.

Энергию Гиббса одного моля идеальной смеси

$$\bar{G}_{\text{ид}} = \sum_i X_i \mu_i = \sum_i X_i \mu_i^* + RT \sum_i X_i \ln X_i. \quad (9.45)$$

В случае неидеальной системы для \bar{G} и \bar{G}_i будем иметь

$$\bar{G} = \sum_i X_i \mu_i^* + RT \sum_i X_i \ln a_i, \quad (9.46)$$

$$\bar{G}_i = \mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i. \quad (9.47)$$

Активность связана с мольной долей соотношением

$$a_i = \gamma_i X_i. \quad (9.48)$$

Активность иногда выражают через молярную концентрацию C_i и моляльность i -го компонента m_i :

$$a_i = \gamma_i^{(c)} C_i, \quad a_i = \gamma_i^{(m)} m_i. \quad (9.49)$$

При этом разным выражениям для a_i соответствуют различные значения μ_i° и γ_i .

С учетом (9.46) уравнение Гиббса—Дюгема (9.41) при постоянных значениях T и P выглядит следующим образом:

$$\sum_i X_i d \ln a_i = 0. \quad (9.50)$$

Поскольку для идеальной системы

$$\sum_i X_i d \ln X_i = \sum_i dX_i = d \sum_i X_i = 0,$$

уравнение Гиббса—Дюгема (9.50) будет иметь вид

$$\sum_i X_i d \ln \gamma_i = 0. \quad (9.51)$$

9.5. Функции смешения

При рассмотрении свойств смесей для различных термодинамических функций удобно ввести понятие функции смешения $\bar{\Phi}^M$, которая равна разности мольной величины $\bar{\Phi}$ смеси и аддитивной суммы величин $\bar{\Phi}_i^\circ$, характеризующих чистые вещества, в соответствии с их мольной долей X_i :

$$\bar{\Phi}^M = \bar{\Phi} - \sum_i X_i \bar{\Phi}_i^\circ. \quad (9.52)$$

Для двухкомпонентной системы получаем

$$\bar{\Phi}^M = \bar{\Phi} - (X_1 \bar{\Phi}_1^\circ + X_2 \bar{\Phi}_2^\circ). \quad (9.53)$$

9.5.1. Функция смешения для энергии Гиббса

Выражение для функции смешения энергии Гиббса непосредственно следует из (9.46):

$$\bar{G}^M = RT \sum_i X_i \ln a_i. \quad (9.54)$$

Соответствующая парциальная мольная величина равна

$$\bar{G}_i^M = RT \ln a_i. \quad (9.55)$$

По физическому смыслу отрицательная величина \bar{G}^M равна минимальной работе, которую необходимо затратить для разделе-

ния одного моля смеси на чистые компоненты, а отрицательная величина — \bar{G}_i^M — минимальной работе, которую необходимо затратить на выделение одного моля i -го компонента в чистом виде из бесконечно большого количества смеси.

В случае идеальных растворов выражения (9.54) и (9.55) принимают вид

$$\bar{G}_{\text{ид}}^M = RT \sum_i X_i \ln X_i, \quad (9.56)$$

$$\bar{G}_{i, \text{ид}}^M = RT \ln X_i. \quad (9.57)$$

Для двухкомпонентного раствора имеем

$$\bar{G}^M = RT(X_1 \ln a_1 + X_2 \ln a_2), \quad (9.58)$$

которое для идеальной смеси приобретает вид

$$\bar{G}_{\text{ид}}^M = RT(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2). \quad (9.59)$$

Выражение (9.59) отражает, как будет видно из дальнейшего, только энтропийный вклад в функцию $\bar{G}_{\text{ид}}^M$.

9.5.2. Энтальпия смешения

Учитывая, что в соответствии с соотношением Гиббса—Гельмгольца

$$(\partial(G/T)/\partial T)_P = -H/T^2$$

и, следовательно,

$$(\partial(\bar{G}^M/T)/\partial T)_P = -\bar{H}^M/T^2,$$

находим

$$\bar{H}^M = -RT^2 \sum_i X_i (\partial \ln a_i / \partial T)_{P, X_i}. \quad (9.60)$$

В случае идеальных растворов для энтальпии смешения $\bar{H}_{\text{ид}}^M$ с учетом (9.56) находим

$$\bar{H}_{\text{ид}}^M = -RT^2 \sum_i X_i (\partial \ln X_i / \partial T)_{P, X_i}.$$

Так как мольная доля i -го компонента не зависит от температуры, энтальпия смешения $\bar{H}_{\text{ид}}^M$ равна нулю:

$$\bar{H}_{\text{ид}}^M = 0. \quad (9.61)$$

Для неидеальных систем с учетом (9.60) имеем

$$\bar{H}^M = -RT^2 \sum_i X_i (\partial \ln \gamma_i / \partial T)_{P, X_i}. \quad (9.62)$$

Парциальная мольная энтальпия смешения, как это следует из выражения (9.62), равна

$$\bar{H}_i^M = -RT^2 (\partial \ln \gamma_i / \partial T)_{P, X_i}. \quad (9.63)$$

9.5.3. Объем смешения

Объем одного моля смеси определяется выражением

$$\bar{V} = (\partial \bar{G} / \partial P)_{T, X_i}.$$

Поэтому

$$\bar{V}^M = (\partial \bar{G}^M / \partial P)_{T, X_i} = RT \sum_i X_i (\partial \ln a_i / \partial P)_{T, X_i}.$$

В случае идеальных растворов для объема смешения получаем

$$\bar{V}_{\text{ид}}^M = RT \sum_i X_i (\partial \ln X_i / \partial P)_{T, X_i} = 0, \quad (9.64)$$

так как мольная доля не зависит от давления.

Для неидеальных систем

$$\bar{V}^M = RT \sum_i X_i (\partial \ln \gamma_i / \partial P)_{T, X_i}, \quad \bar{V}_i^M = RT (\partial \ln \gamma_i / \partial P)_{T, X_i}. \quad (9.65)$$

9.5.4. Энтропия смешения

Учитывая, что

$$\bar{S} = -(\partial \bar{G} / \partial T)_{P, X_i},$$

для \bar{S}^M и \bar{S}_i^M из (9.55) находим

$$\bar{S}^M = -\left(\frac{\partial \bar{G}^M}{\partial T}\right)_{P, X_i} = -R \left[\sum_i X_i \ln a_i + T \sum_i X_i \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T}\right)_{P, X_i} \right], \quad (9.66)$$

$$\bar{S}_i^M = -R \left[\ln a_i + T \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T}\right)_{P, X_i} \right].$$

В случае идеальной смеси получаем

$$\bar{S}_{\text{ид}}^{\text{M}} = -R \sum_i X_i \ln X_i, \quad \bar{S}_{i, \text{ид}}^{\text{M}} = -R \ln X_i. \quad (9.67)$$

Поскольку $X_i \leq 1$ по определению, всегда выполняется $\bar{S}_{\text{ид}}^{\text{M}} \geq 0$ и $\bar{S}_{i, \text{ид}}^{\text{M}} \geq 0$. Отметим, что в случае смешения идеальных газов энтропия смешения, рассчитанная на один моль, также определяется выражением типа (9.67). При расчетах энтропии смешения газообразных систем необходимо дополнительно выполнить условие: все газы до смешения должны иметь одинаковое начальное давление.

Интересно, что выражение (9.67) можно получить и из чисто статистических соображений в предположении квазикристаллической модели смеси.

Действительно, предположим, что в объеме V одного моля смеси нужно поместить K видов не взаимодействующих между собой молекул, размеры которых одинаковы. Полное число мест в объеме V равно числу Авогадро N_A , а число молекул i -го вида — N_i . Очевидно, что

$$\sum_i N_i = N_A.$$

Задача вычисления энтропии сводится к расчету полного числа (Ω) способов, которыми можно разместить все молекулы в объеме V . Пусть сначала все места в объеме V свободны. Число способов, которыми можно разместить молекулы первого вида, равно

$$P_1 = C_{N_A}^{N_1} = \frac{N_A!}{N_1!(N_A - N_1)!}.$$

Размещая далее молекулы второго вида, находим

$$P_2 = C_{N_A - N_1}^{N_2} = \frac{(N_A - N_1)!}{N_2!(N_A - N_1 - N_2)!}$$

и т. д. Для молекул k -го вида остается только N_k свободных мест, и поэтому

$$P_k = 1.$$

Итак, полное число способов размещения молекул в смеси

$$\Omega = \prod_i P_i = C_{N_A}^{N_1} C_{N_A - N_1}^{N_2} \dots C_{N_A - N_1 - N_2 - \dots - N_{k-1}}^{N_k} = \frac{N_A!}{N_1! N_2! \dots N_k!}.$$

Применяя формулу Стирлинга для больших N_i , после простых преобразований находим

$$\Omega = [(N_1/N_A)^{N_1} (N_2/N_A)^{N_2} \dots (N_\kappa/N_A)^{N_\kappa}]^{-1}.$$

Следовательно, в соответствии с формулой Больцмана

$$\begin{aligned} \bar{S}_{\text{ид}}^M &= k \ln \Omega = -k [N_1 \ln(N_1/N_A) + N_2 \ln(N_2/N_A) + \dots \\ &\dots + N_\kappa \ln(N_\kappa/N_A)] = -R \sum_i X_i \ln X_i. \end{aligned} \quad (9.68)$$

Выражение (9.68) полностью совпадает с выведенным ранее (9.67). Сравнивая (9.56) и (9.68), получаем

$$\bar{G}_{\text{ид}}^M = -T \bar{S}_{\text{ид}}^M. \quad (9.69)$$

Это говорит о том, что изменение энергии Гиббса при образовании идеальных смесей связано только с изменением энтропии системы.

Смесь будет идеальной, если одновременно выполнены условия (9.61), (9.64) и (9.68), или эквивалентное (9.68) равенство (9.56).

9.6. Избыточные функции

Величину любой функции смешения $\bar{\Phi}^M$ всегда можно представить в виде суммы двух слагаемых:

$$\bar{\Phi}^M = \bar{\Phi}_{\text{ид}}^M + \bar{\Phi}^E, \quad (9.70)$$

где $\bar{\Phi}_{\text{ид}}^M$ — функция смешения для идеальной системы; $\bar{\Phi}^E$ характеризует отклонение величины $\bar{\Phi}^M$ от $\bar{\Phi}_{\text{ид}}^M$.

Величины $\bar{\Phi}^E$ называются *избыточными функциями смешения*. Избыточная энергия Гиббса непосредственно связана с коэффициентами активности компонентов смеси. Действительно,

$$\bar{G} = \sum_i \bar{G}_i X_i,$$

где для неидеальных систем

$$\bar{G}_i = \mu_i^* + RT \ln X_i + RT \ln \gamma_i.$$

Ясно, что

$$\bar{G}^E = RT \sum_i X_i \ln \gamma_i \quad \text{и} \quad \bar{G}_i^E = \mu_i^E = RT \ln \gamma_i. \quad (9.71)$$

Что касается энтальпии и объема, то для них функции смешения идеальных смесей равны нулю, т. е. избыточные функции совпадают с функциями смешения неидеальных смесей. Энтропия смешения не равна нулю и для идеальных систем, поэтому

$$\bar{S}^E = \left(\frac{\partial \bar{G}^E}{\partial T} \right)_{P, X_i} = -R \left[\sum_i X_i \ln \gamma_i + T \sum_i X_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, X_i} \right], \quad (9.72)$$

$$\bar{S}_i^E = -R \left[\ln \gamma_i + T \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, X_i} \right].$$

Учитывая определения избыточных функций, выражения для \bar{H}_i^E и \bar{V}_i^E можно преобразовать к несколько иному виду:

$$\bar{H}_i^E = \bar{H}_i^M - \bar{H}_{i \text{ ид}}^M = \bar{H}_i^M = \bar{H}_i - \bar{H}_i^* \quad (9.73)$$

и

$$\bar{V}_i^E = \bar{V}_i^M - \bar{V}_{i \text{ ид}}^M = \bar{V}_i^M = \bar{V}_i - \bar{V}_i^* \quad (9.74)$$

Следовательно,

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, X_i} = - \frac{\bar{H}_i - \bar{H}_i^*}{RT^2}, \quad (9.75)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T, X_i} = - \frac{\bar{V}_i - \bar{V}_i^*}{RT}, \quad (9.76)$$

где \bar{H}_i^* и \bar{V}_i^* — мольные энтальпия и объем чистого компонента при температуре T и давлении P .

На практике обычно используют уравнения (9.75) и (9.76). Уравнение (9.76) удобно также применять для вычисления летучести f в газовых смесях:

$$\ln f_i = \ln P_i + \int_0^P \frac{\bar{V}_i - \bar{V}_i^*}{RT} dP, \quad (9.77)$$

где P — общее давление смеси; P_i — парциальное давление i -го компонента; \bar{V}_i — парциальный мольный объем газа в смеси; \bar{V}_i^* — мольный объем идеального газа при температуре T и давлении P_i .

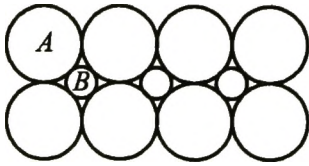


Рис. 9.2. Структура раствора (к задаче 1)

Обратим внимание на то, что по формуле (9.77) рассчитывается летучесть *относительно идеального состояния газа*. Используя эту формулу, можно рассчитывать летучесть и относительно чистого неидеального газа. В этом случае в (9.77) нужно подставлять в качестве \bar{V}_i^* мольный объем чистого неидеального газа.

9.7. Самостоятельные упражнения

1. Молекулы вещества В столь малы, что помещаются в пустотах, образованных молекулами А (рис. 9.2). Найти величины \bar{S}^M и \bar{S}^E для такой смеси в приближении малых значений X_B . Взаимодействием молекул А и В пренебречь.

2. Для бинарной смеси известна зависимость парциальной мольной величины $\bar{\Phi}_2$ от состава: $\bar{\Phi}_2(X_2)$. Показать, что

$$\bar{\Phi}_1(X_2) = -\frac{X_2}{1-X_2} \bar{\Phi}_2(X_2) + \int_0^{X_2} \frac{\bar{\Phi}_2(X)}{(1-X)^2} dX + \bar{\Phi}_1(X_2=0).$$

3. Рассчитать минимальное значение работы, которую необходимо затратить на выделение одного моля реагента А из идеальной смеси с соотношением А:В = 1:3, если исходное количество всей смеси составляет 10 моль. Смесь идеальна, температура смеси 300 К.

Глава 10

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

10.1. Типы фазовых переходов

Под фазовым переходом понимают переход вещества из одного фазового состояния в другое при изменении параметров, характеризующих термодинамическое равновесие. Различают фазовые переходы первого и второго рода. Многие переходы первого рода широко известны — это процессы плавления, испарения, возгонки.

Осуществление таких переходов обычно требует затрат (или выделения) теплоты. В результате переходов первого рода происходит скачкообразное изменение мольных величин: объема, энтропии, энтальпии, теплоемкости.

При переходе вещества из твердого состояния в жидкое, а затем в газообразное значения мольных величин энтальпии и энтропии вещества меняются в следующем порядке:

$$\begin{aligned}\Delta\bar{H} \text{ (тв)} < \Delta\bar{H} \text{ (ж)} < \Delta\bar{H} \text{ (г)}, \\ \bar{S} \text{ (тв)} < \bar{S} \text{ (ж)} < \bar{S} \text{ (г)}.\end{aligned}\quad (10.1)$$

В точке фазового перехода теплоемкость (в связи со скачком энтальпии) и изотермический коэффициент сжатия (в связи со скачком мольного объема) стремятся к бесконечности. Однако изменение энергии Гиббса в этой точке равно нулю, поэтому $\Delta\bar{G}$ — непрерывная функция своих переменных. Тем не менее, так как энтропия и мольный объем испытывают скачки, это означает отсутствие непрерывности первых производных $\Delta\bar{G}$ по температуре и давлению:

$$(\partial\Delta\bar{G}/\partial T)_P = -(\bar{S}_2 - \bar{S}_1) \neq 0, \quad (\partial\Delta\bar{G}/\partial P)_T = (\bar{V}_2 - \bar{V}_1) \neq 0. \quad (10.2)$$

Уравнение (10.2) можно рассматривать в качестве критерия фазовых переходов первого рода: **фазовый переход, при котором претерпевают скачки первые производные от термодинамического потенциала по соответствующим ему параметрам, называется фазовым переходом первого рода.**

К фазовым переходам второго рода относятся, например, переход вещества в критическое состояние (см. разд. 10.8), переходы из парамагнитного состояния в ферромагнитное и др. Такие переходы не сопровождаются выделением или поглощением теплоты; энтропия, мольный объем остаются непрерывными функциями своих переменных. Следовательно, первые производные от $\Delta\bar{G}$ не испытывают скачков, но этого нельзя сказать о вторых производных:

$$\left(\frac{\partial^2\Delta\bar{G}}{\partial T^2}\right)_P = -\left[\left(\frac{\partial\bar{S}_2}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial\bar{S}_1}{\partial T}\right)_P\right] = -(\bar{C}_{P_2} - \bar{C}_{P_1})/T \neq 0, \quad (10.3)$$

$$\frac{\partial^2\Delta\bar{G}}{\partial T\partial P} = \left(\frac{\partial(\bar{V}_2 - \bar{V}_1)}{\partial T}\right)_P \neq 0, \quad \left(\frac{\partial^2\Delta\bar{G}}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial(\bar{V}_2 - \bar{V}_1)}{\partial P}\right)_T \neq 0.$$

Уравнения (10.3) можно рассматривать в качестве критерия фазовых переходов второго рода: **фазовый переход, при котором первые производные от термодинамического потенциала непрерывны, но претерпевают скачки его вторые производные по соответствующим параметрам, называется фазовым переходом второго рода.**

10.2. Устойчивость фаз

Существенно, что равновесные фазы обычно устойчивы к малым изменениям термодинамических параметров. Несложно вывести критерии такой устойчивости.

Рассмотрим устойчивость какой-либо равновесной фазы по отношению к самопроизвольному образованию внутри нее новой фазы. Можно считать, что новая фаза образуется внутри старой при сохранении полной внутренней энергии и объема, т. е. образование новой фазы происходит в изолированной системе. В этом случае энтропия системы максимальна:

$$S = S_{\text{макс}}.$$

Следовательно, в случае устойчивого равновесия имеем

$$dS = 0, \quad d^2S < 0.$$

Рассматривая энтропию как функцию объема и внутренней энергии, можно записать

$$d^2S = \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} dU^2 + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} dU dV + \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} dV^2.$$

Из математического анализа известно, что $d^2S < 0$, если

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} < 0 \tag{10.4}$$

и

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} > \left[\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \right]^2.$$

Из уравнения

$$TdS = dU + PdV$$

находим

$$\begin{aligned} (\partial^2 S / \partial U^2)_V &= -1/T^2 C_V, \\ \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} &= -\frac{1}{T^2} \left(\frac{dT}{dV} \right)_U = \frac{1}{T^2 C_V} \left[T \left(\frac{dP}{dT} \right)_V - P \right], \\ \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_U &= \frac{1}{T} \left(\frac{dP}{dV} \right)_T - \frac{1}{C_V} \left[\left(\frac{dP}{dT} \right)_V - \frac{P}{T} \right]^2. \end{aligned} \tag{10.5}$$

Из первого условия устойчивости (10.4) получаем

$$(\partial^2 S / \partial U^2)_V = -1/T^2 C_V < 0,$$

т.е. система термически устойчива, если величина теплоемкости положительна:

$$C_V > 0. \tag{10.6}$$

Раскрывая второе выражение (10.4), находим

$$-\frac{1}{T^2 C_V} \left\{ \frac{1}{T} \left(\frac{dP}{dV} \right)_T - \frac{1}{C_V} \left[\left(\frac{dP}{dT} \right)_V - \frac{P}{T} \right]^2 \right\} > \frac{1}{T^2 C_V^2} \left[\left(\frac{dP}{dT} \right)_V - \frac{P}{T} \right]^2.$$

Отсюда

$$-(dP/dV)_T > 0.$$

Это уравнение определяет условие механической устойчивости, которое означает, что изотермический коэффициент сжатия положителен: на увеличение давления система отзывается уменьшением объема.

Теперь рассмотрим вопрос о химической устойчивости фазы. Ограничимся случаем одной химической реакции. Введем химическую переменную ξ , описывающую изменение системы в направлении образования новых веществ. Для системы в устойчивом положении равновесия

$$(\partial G / \partial \xi)_{T, P} = 0$$

и

$$(\partial^2 G / \partial \xi^2)_{T, P} > 0.$$

Учитывая, что

$$(\partial G / \partial \xi)_{T, P} = \sum_i \nu_i \mu_i,$$

для $(\partial^2 G / \partial \xi^2)_{T, P}$ получаем

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{T, P} = \sum_i \nu_i \frac{\partial \mu_i}{\partial \xi} = \sum_{i, j} \nu_i \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \frac{\partial n_j}{\partial \xi} = \sum_{i, j} \nu_i \nu_j \mu_{ij}, \quad (10.7)$$

где введено обозначение

$$\mu_{ij} = \partial \mu_i / \partial n_j.$$

Преобразуем выражение (10.7) к удобному для окончательных выводов виду. Для этого воспользуемся уравнением (9.9):

$$\sum_j \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} n_j = \sum_j \mu_{ij} n_j = 0.$$

Отсюда найдем коэффициент

$$\mu_{ii} = -\frac{1}{n_i} \sum_{j \neq i} \mu_{ij} n_j. \quad (10.8)$$

Подставляя (10.8) в (10.7), находим

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{T, P} = \sum_i \nu_i^2 \mu_{ii} + \sum_{\substack{i, j \\ i \neq j}} \nu_i \nu_j \mu_{ij} = -\sum_{\substack{i, j \\ i \neq j}} \frac{\nu_i^2}{n_i} \mu_{ij} n_j + \sum_{\substack{i, j \\ i \neq j}} \nu_i \nu_j \mu_{ij} = \sum_{\substack{i, j \\ i \neq j}} \frac{\nu_i}{n_i} \mu_{ij} (\nu_j n_i - \nu_i n_j).$$

Заметим, что при суммировании здесь можно опустить требование $j \neq i$, так как члены с $j = i$ вносят нулевой вклад. Поэтому

$$(\partial^2 G / \partial \xi^2)_{T, P} = \sum_{i, j} \frac{\nu_i}{n_i} \mu_{ij} (\nu_j n_i - \nu_i n_j).$$

Значение величины $(\partial^2 G / \partial \xi^2)_{T, P}$ не изменится, если в последнем выражении индексы i и j поменять местами:

$$(\partial^2 G / \partial \xi^2)_{T, P} = \sum_{i, j} \frac{\nu_j}{n_j} \mu_{ij} (\nu_i n_j - \nu_j n_i).$$

При величине μ_{ij} порядок индексов оставлен прежним. Это можно сделать, так как

$$\mu_{ij} = \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial n_j} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_j \partial n_i} \right)_{T,P} = \frac{\partial \mu_j}{\partial n_i} = \mu_{ji}.$$

Взяв полусумму выражений для $(\partial^2 G / \partial \xi^2)_{T,P}$, получаем

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{T,P} &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} \mu_{ij} \left[\frac{v_i}{n_i} (v_j n_i - v_i n_j) + \frac{v_j}{n_j} (v_i n_j - v_j n_i) \right] = \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \mu_{ij} \left(v_i \sqrt{n_j / n_i} - v_j \sqrt{n_i / n_j} \right)^2. \end{aligned} \quad (10.9)$$

Из последней формулы следует, что величина $(\partial^2 G / \partial \xi^2)_{T,P}$ всегда больше нуля, если все величины μ_{ij} удовлетворяют условию

$$\mu_{ij} < 0. \quad (10.10)$$

Таким образом, в соответствии с (10.8) приходим к условию химической стабильности фазы:

$$\mu_{ii} = \frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_i^2} \right)_{T,P} > 0. \quad (10.11)$$

Условия (10.10) являются необходимыми и достаточными. Условия (10.11) в общем случае многокомпонентных систем являются необходимыми, но не достаточными, так как из выполнения (10.11) не следует в общем случае выполнение (10.10). Только в случае двухкомпонентной системы условие (10.11) является достаточным для выполнения (10.10), что легко следует из (10.8).

Если известна зависимость мольной энергии Гиббса G от состава, то, используя (9.18) и (9.24), находим

$$\mu_{ii} = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial X_i^2} - 2 \sum_l X_l \frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial X_l \partial X_i} + \sum_{l,m} X_l X_m \frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial X_l \partial X_m} \right), \quad (10.12)$$

где N — полное число молей вещества в системе.

В случае двухкомпонентной системы для μ_{11} находим, выражая \bar{G} только через X_2 ,

$$\mu_{11} = \frac{1}{N} \frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial X_2^2} X_2^2. \quad (10.13)$$

Следовательно, двухкомпонентная система устойчива, если

$$\partial^2 \bar{G} / \partial X_i^2 > 0 \quad (i=1,2). \quad (10.14)$$

Отметим, что распространение утверждения, аналогичного (10.14), на многокомпонентные системы не следует из (10.12).

На практике часто используют и другое, эквивалентное (10.14), условие:

$$\partial \mu_i / \partial X_i > 0 \quad (i = 1, 2). \quad (10.15)$$

10.3. Фазовые диаграммы

Состояние системы в твердом, жидком и парообразном состояниях можно изобразить с помощью плоских или трехмерных графиков. Эти изображения называются диаграммами. Диаграмма, в которой по осям координат откладываются значения термодинамических параметров или функций состояния, называется термодинамической диаграммой. Если диаграмма несет информацию о фазовом состоянии вещества, то она называется фазовой диаграммой. Каждая точка на фазовой диаграмме, называемая фигуративной, или изображающей, несет информацию о фазовом состоянии вещества и значениях термодинамических параметров. Две фазы (или более) могут существовать в равновесной ситуации одновременно. Тогда они называются сосуществующими фазами. Например, твердая или жидкая фазы могут сосуществовать с газовой фазой. Нагревание твердого вещества сопровождается расплавлением, и все три фазы — твердая, жидкая и газовая, будут при некоторых строго определенных условиях по температуре и давлению существовать одновременно. Возможно одновременное сосуществование двух твердых и одной жидкой фазы. Точка на термодинамической диаграмме, соответствующая состоянию, в котором находятся в равновесии три фазы вещества, называется тройной точкой. Хорошо известна тройная точка воды при температуре около 273 К и давлении 1 бар.

Геометрическое место точек, отображающих на термодинамической диаграмме состояния сосуществующих фаз, называется кривой фазового равновесия.

10.4. Равновесия в однокомпонентной системе.

Уравнение Клаузиуса—Клапейрона

Рассмотрим равновесие в однокомпонентной двухфазной системе. В соответствии с правилом фаз, такая термодинамическая система имеет только одну степень свободы, например T или P . Это означает, что температура и давление фазового перехода в рассматриваемой системе жестко связаны между собой. Равновесие в однокомпонентной системе описывается уравнениями

$$\mu_{\alpha} = \mu_{\beta}, \quad d\mu_{\alpha} = d\mu_{\beta},$$

где α и β — две фазы.

Учитывая, что термодинамическими переменными являются T и P , из последнего уравнения следует, что

$$-\bar{S}_{\alpha}dT + \bar{V}_{\alpha}dP = -\bar{S}_{\beta}dT + \bar{V}_{\beta}dP$$

и

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\bar{S}_\beta - \bar{S}_\alpha}{\bar{V}_\beta - \bar{V}_\alpha} \quad (10.16)$$

Возможно преобразование формулы (10.16) в более удобный для практического использования вид. Так как изменение энергии Гиббса в равновесии равно нулю, то из условия

$$\Delta \bar{G} = \Delta \bar{H} - T \Delta \bar{S}$$

находим

$$\Delta \bar{S} = \bar{S}_\beta - \bar{S}_\alpha = \Delta \bar{H} / T.$$

Подставляя последнее уравнение в (10.16), получаем уравнение Клаузиуса—Клапейрона:

$$dP/dT = \Delta \bar{H} / T \Delta \bar{V}. \quad (10.17)$$

Необходимо обратить внимание на то, что величины $\Delta \bar{S}$ и $\Delta \bar{H}$ представляют собой изменения энтропии и энтальпии при переходах между *реальными состояниями*, а не стандартными. При небольших давлениях (обычно до 1000 бар) этими различиями часто можно пренебречь.

Значения стандартных величин $\Delta \bar{H}^\circ$ и $\Delta \bar{S}^\circ$ некоторых веществ для процессов плавления и испарения приведены в табл. 10.1. Видно, что теплоты и энтропии при испарении гораздо больше соответствующих значений при плавлении.

Для фазовых переходов плавления и испарения существует ряд простых эмпирических закономерностей, позволяющих оценивать

Таблица 10.1. Значения энтальпии и энтропии при фазовых переходах — плавлении и испарении

$n_{(0)}$	Вещество	Плавление			Испарение		
		$T_{\text{пл}}, \text{ К}$	$\Delta H^\circ_{\text{пл}},$ кДж/моль	$\Delta S^\circ_{\text{пл}},$ Дж/(моль·К)	$T_{\text{исп}}, \text{ К}$	$\Delta H^\circ_{\text{исп}},$ кДж/моль	$\Delta S^\circ_{\text{исп}},$ Дж/(моль·К)
1	Ag	1233,95	11,3	9,16	2436	254	104,27
2	H ₂ O	273,15	6,0	22,00	373,15	40,66	108,96
3	SO ₂	197,67	7,40	37,44	263,13	24,92	94,71
4	CH ₄	90,66	0,94	10,45	111,57	8,20	73,50
5	C ₆ H ₆	278,68	9,84	35,31	353,25	30,75	87,05

энтропию и энтальпию перехода, зная лишь температуру фазового перехода (**правила Тругона**). Для неполярных жидкостей

$$\Delta \bar{S}_{\text{исп}}(T) = \Delta \bar{H}_{\text{исп}} / T_{\text{кип}} = 36,61 + 19,141g T_{\text{кип}} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}),$$

или

$$\Delta \bar{S}_{\text{исп}}(T) = \Delta \bar{H}_{\text{исп}} / T_{\text{кип}} = 54,4 \pm 12,6 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Для простых веществ

$$\Delta \bar{S}_{\text{пл}}(T) = \Delta \bar{H}_{\text{пл}} / T_{\text{пл}} = 10,5 \pm 2,1 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Для неорганических веществ

$$\Delta \bar{S}_{\text{пл}}(T) = \Delta \bar{H}_{\text{пл}} / T_{\text{пл}} = 25,1 \pm 4,2 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Для органических веществ

$$\Delta \bar{S}_{\text{пл}}(T) = \Delta \bar{H}_{\text{пл}} / T_{\text{пл}} = 54,4 \pm 12,6 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Параметры $\Delta \bar{S}$ и $\Delta \bar{H}$ даже для идеальных систем зависят от температуры и давления, поэтому уравнение (10.17) нельзя проинтегрировать в явном виде. В связи с этим рассмотрим некоторые частные случаи.

10.5. Равновесия твердое тело — газ и жидкость — газ в однокомпонентной системе

При рассмотрении равновесия в таких системах обычно используют следующие упрощения.

1. Паровая фаза — идеальный газ. Мольный объем пара подчиняется уравнению $\bar{V}_{\beta} = RT/P$. Мольный объем пара значительно превосходит мольный объем конденсированной фазы: $\bar{V}_{\beta} \gg \bar{V}_{\alpha}$ и $\bar{V}_{\beta} - \bar{V}_{\alpha} \approx RT/P$. Заметим, что это условие не выполняется вблизи критической точки.

2. Величина $\Delta \bar{H}$ не зависит от давления. Если паровая фаза, как это часто бывает, обладает свойствами идеального газа и для нее энтальпия действительно не зависит от давления, то этого нельзя сказать о конденсированной фазе, так как в общем случае энтальпия зависит от давления в соответствии с уравнением

$$(\partial H / \partial P)_T = V - T(\partial V / \partial T)_P.$$

Однако поправки часто невелики и ими обычно пренебрегают. Следовательно, величину $\Delta \bar{H}(T)$ можно считать приближенно равной своей стандартной величине $\Delta \bar{H}^{\circ}(T)$.

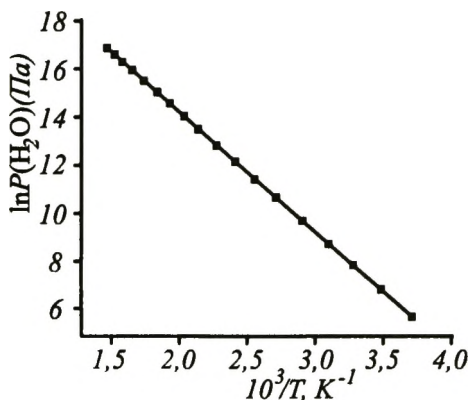


Рис. 10.1. Зависимость давления паров воды от температуры

С учетом сделанных предположений уравнение Клаузиуса—Клапейрона принимает вид

$$dP/dT = \Delta \bar{H}^\circ(T)P/RT^2, \quad (10.18)$$

или

$$d \ln P/dT = \Delta \bar{H}^\circ(T)/RT^2. \quad (10.19)$$

Если интервал изменения температуры невелик и можно пренебречь зависимостью $\Delta \bar{H}^\circ(T)$ от температуры, то уравнение легко интегрируется. Получаем зависимость P от T в явном виде:

$$\ln(P/P_i) = -\frac{\Delta \bar{H}^\circ(T_i)}{R} (1/T - 1/T_i), \quad (10.20)$$

где параметры P_i и T_i характеризуют систему в некотором состоянии. Очень часто для этого используют состояние кипения (или возгонки). Тогда $P_i = 1$ бар, а $T_i = T_{\text{кип}}$ ($T_i = T_{\text{возг}}$), и уравнение (10.20) принимает вид

$$\ln P(\text{атм}) = -\frac{\Delta \bar{H}^\circ(T_{\text{кип}})}{R} (1/T - 1/T_{\text{кип}}). \quad (10.21)$$

Экспериментальные данные в соответствии с уравнением (10.21) часто представляют в виде

$$\ln P = -A/T + \text{const.}$$

В качестве примера на рис. 10.1 приведена зависимость $\ln P$ от $10^3/T$ для воды в интервале температур 0—374,2°С. Видно, что зависимость линейна в большей своей части.

В следующем приближении обычно учитывают зависимость $\Delta \bar{H}^\circ(T)$ от температуры:

$$\Delta \bar{H}^\circ(T) = \Delta \bar{H}^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta \bar{C}_P^\circ(T) dT.$$

Довольно часто можно принять, что $\Delta \bar{C}_P^\circ(T) \approx \text{const}$. Тогда

$$\ln P(T) = -\frac{\Delta \bar{H}^\circ(T_0) - \Delta \bar{C}_P^\circ T_0}{RT} + \frac{\Delta \bar{C}_P^\circ}{R} \ln T + \\ + \frac{\Delta \bar{H}^\circ(T_0)}{RT_0} - \frac{\Delta \bar{C}_P^\circ}{R} - \frac{\Delta \bar{C}_P^\circ}{R} \ln T_0 + \ln P(T_0).$$

Из этого уравнения видно, что экспериментальные данные можно представлять и в таком виде:

$$\ln P = -A/T + B \ln T + \text{const},$$

где

$$A = [\Delta \bar{H}^\circ(T_0) - \Delta \bar{C}_P^\circ T_0]/R, \quad B = \Delta \bar{C}_P^\circ/R, \\ \text{const} = \frac{\Delta \bar{H}^\circ(T_0)}{RT_0} - \frac{\Delta \bar{C}_P^\circ}{R} - \frac{\Delta \bar{C}_P^\circ}{R} \ln T_0 + \ln P(T_0).$$

10.6. Фазовый переход конденсированное вещество — конденсированное вещество без участия газовой фазы

К процессам такого типа относятся фазовые переходы твердое вещество — твердое вещество, твердое вещество — жидкое вещество, жидкое вещество — жидкое вещество. Примером фазового перехода твердое вещество — твердое вещество могут служить аллотропные превращения одной кристаллической модификации в другую:

$$S (\text{ромбическая}) = S (\text{моноклинная}),$$

а перехода твердое вещество — жидкое вещество — процессы плавления.

Для описания таких равновесий используют уравнение Клаузиуса—Клапейрона в виде (10.17). С его помощью можно получить кривую сосуществования двух фаз, если известны зависимости $\Delta \bar{H}$ и $\Delta \bar{V}$ от температуры и давления. Когда изменения параметров T и P невелики, можно считать $\Delta \bar{H}$ и $\Delta \bar{V}$ постоянными и равными их значениям в стандартных состояниях (см. пример в разд. 8.4). В этом случае кривая сосуществования двух фаз описывается уравнением

$$P - P_i = (\Delta \bar{H}^\circ / \Delta \bar{V}^\circ) \ln(T/T_i).$$

10.7. Примеры фазовых равновесий (диаграмм) однокомпонентных систем

1. Вода. Хорошо известна **нульвариантная тройная точка равновесия** лед—пар—вода с положением $T = 273,15 \text{ К}$ и $P \approx 600 \text{ Па}$. Для кривой равновесия жидкость—газ, исходящей из этой точки, значение $dP/dT > 0$, поскольку при переходе жидкость—газ $\Delta \bar{H} > 0$ и $\Delta \bar{V} > 0$. При высоких температурах кривая жидкость—пар обрывается в **критической точке** (см. разд. 10.8).

Для кривой равновесия лед—пар также $dP/dT > 0$, однако наклон кривой равновесия здесь больше, поскольку $\Delta \bar{H}_{\text{субл}} > \Delta \bar{H}_{\text{исп}}$ при примерно одинаковых $\Delta \bar{V}$.

В то же время для кривой равновесия лед — жидкая вода вблизи тройной точки $dP/dT < 0$, поскольку особенностью воды является $\rho_{\text{ТВ}} < \rho_{\text{ж}}$, т. е. при переходе лед — жидкая вода $\Delta \bar{H} > 0$, но $\Delta \bar{V} < 0$. Возможный “выход” кривых за тройную точку описывает метастабильное состояние вещества (перегретое, переохлажденное и т. п.).

Общий вид фазовой диаграммы воды передается схемой, представленной на рис. 10.2.

2. Элементарная сера. Плавление твердой серы не сопряжено с особенностями в изменении плотностей фаз, которые наблюдаются при плавлении льда. Однако для серы хорошо известны две модификации твердой фазы: ромбическая и моноклинная (их плотности равны $2,07$ и $1,96 \text{ г/см}^3$ соответственно), причем ромбическая сера является более устойчивой при нормальных условиях. В связи с тем что для однокомпонентных систем в равновесии могут находиться не более трех фаз одновременно, фазовая диаграмма для элементарной серы должна содержать три тройные точки — 1, 2 и 3, которые отражают соответственно переход из ромбической серы в

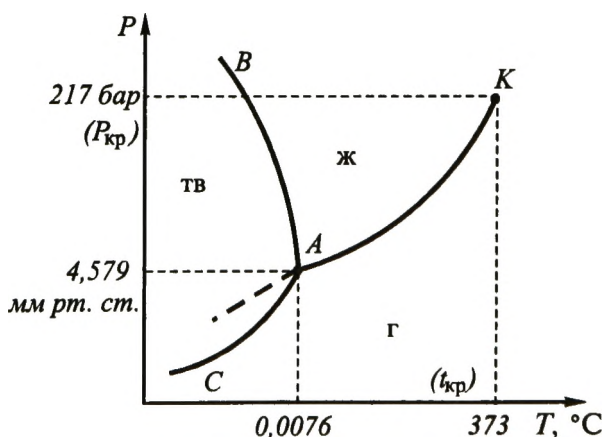
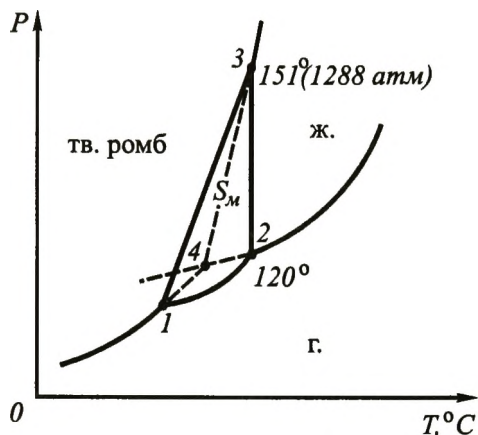


Рис. 10.2. Фазовая диаграмма состояния воды

Рис. 10.3. Фазовая диаграмма состояния серы



моноклинную в равновесии с газовой фазой, состояние плавления в равновесии с газовой фазой для моноклинной структуры и равновесие между ромбической и моноклинной структурами в сочетании с жидкой фазой (рис. 10.3).

В действительности возможна и четвертая “тройная” точка 4 *метастабильного* сосуществования ромбической модификации с жидкой и газообразной фазами.

Как и в фазовой диаграмме воды, кривая равновесия жидкая сера — газообразная сера обрывается в критической точке.

10.8. Критическое состояние вещества

Нагревание жидкости, находящейся в равновесии с паром, при некоторых довольно строгих условиях, накладываемых на температуру, давление и объем системы, может приводить к внезапному исчезновению границы между жидкой и газовой фазой. **Состояние вещества (или смеси веществ), возникающее при исчезновении различия между фазами, находящимися в равновесии друг с другом (например, между жидкостью и ее паром, между двумя жидкостями и др.), называют критическим состоянием.** На фазовой диаграмме в этой точке кривая сосуществования жидкости и пара обрывается. Точка на термодинамической диаграмме, соответствующая критическому состоянию вещества, называется критической точкой. Критические состояния вещества свойственны не только системам с равновесием типа “жидкость — ее насыщенный пар”, но иногда также системам с равновесием несмешивающихся жидкостей и даже аморфных или кристаллических твердых фаз.

Параметры системы в критическом состоянии ($P_{кр}$, $T_{кр}$, $V_{кр}$, состав $X_{кр}$ и т. п.) называют **критическими параметрами**. За пределами критического состояния в “сверхкритическом” состоянии, т. е. в случае равновесия жидкость—пар при более высоких тем-

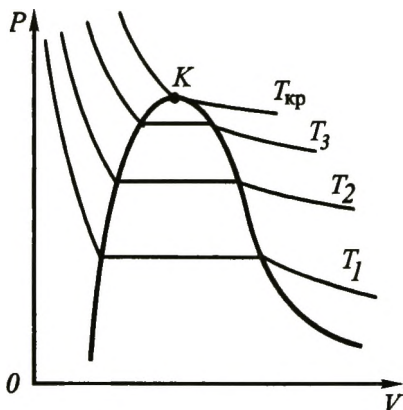


Рис. 10.4. Изотерма системы газ—жидкость для чистых веществ

температуре и/или давлении, чем $T_{кр}$ и $P_{кр}$, сосуществование рассматриваемых фаз невозможно, и система превращается в однофазную (гомогенную). В этом смысле критическое состояние является предельным случаем двухфазного равновесия.

В критическом состоянии поверхностное межфазное натяжение (см. гл. 14) на границе раздела сосуществующих фаз равно нулю. Поэтому вблизи этого состояния могут наблюдаться большие флуктуации плотности вещества и самопроизвольно образующиеся и термодинамически стабильные высокодисперсные структуры — аэрозоли, пены, эмульсии (см. гл. 14). Это легко фиксируется экспериментально и свидетельствует об особенностях данной области существования вещества: для нее характерны наличие опалесценции, замедление установления теплового равновесия, изменение характера броуновского движения, аномалии вязкости, теплопроводности и т. п.

При приближении к критическому состоянию термодинамические свойства сосуществующих в равновесии фаз (плотность, теплоемкость и др.) изменяются постепенно, без скачка. Именно поэтому критическое состояние наблюдается лишь при равновесии изотропных фаз (аморфных, жидких и/или газообразных) или кристаллических фаз с одним типом решетки.

Из простого анализа изотермы системы газ—жидкость (рис. 10.4) видно, что в критическом состоянии давление в системе не изменяется при изотермическом изменении объема. Действительно, для температуры $T_{кр}$ особенности состояния вещества в точке K на рис. 10.4 описываются уравнениями

$$(\partial P / \partial V)_{кр} = 0, \quad (\partial^2 P / \partial V^2)_{кр} = 0.$$

Данные уравнения называются **уравнениями критического состояния вещества**. Этому состоянию отвечает *бесконечно высокая сжимаемость вещества*, как и в фазовых переходах первого рода.

Поэтому очевидно, что при обходе критической точки со стороны температур и давлений, превышающих $T_{кр}$ и $P_{кр}$, у веществ должен наблюдаться максимум изотермической сжимаемости

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T.$$

Очевидно, кроме того, что при таком “обходе” критической точки из области существования одной фазы к области существования другой теплота осуществленного “фазового” перехода равна нулю: $\Delta H = 0$. Это, а также высокую по сравнению с жидкостью подвижность “сверхкритической фазы” и отсутствие в ней капиллярных явлений с успехом используют в промышленности для реализации многих трудоемких и энергоемких процессов экстракций, синтеза высокопористых материалов и др. Примером такой технологии является получение растворимого кофе путем его экстракции из зерен в сверхкритическом CO_2 .

10.9. Общая теория двухкомпонентных двухфазных систем

Общая теория двухфазных двухкомпонентных систем позволяет установить связь между термодинамическими параметрами, описывающими состояние системы. Аналогичным образом может быть построена общая теория многофазных многокомпонентных систем.

Рассмотрим две фазы — α и β , в которых присутствуют два вещества 1 и 2. Будем считать, что величины V_ϕ , S_ϕ , G_ϕ (индекс “ ϕ ” — фаза α или β) зависят только от трех переменных: T , P и $X_{i\phi}$, где $X_{i\phi}$ — или $X_{1\phi}$, или $X_{2\phi}$. При описании таких систем будем исходить из общих уравнений равновесия в интегральной

$$\mu_{1\alpha} = \mu_{1\beta}, \mu_{2\alpha} = \mu_{2\beta} \quad (10.22)$$

и в дифференциальной форме

$$d\mu_{1\alpha} = d\mu_{1\beta}, d\mu_{2\alpha} = d\mu_{2\beta}. \quad (10.23)$$

Так как химический потенциал представляет собой парциальную мольную величину, то из (9.21) и (10.22) следует

$$\bar{G}_\alpha - X_{2\alpha}(\partial \bar{G}_\alpha / \partial X_{2\alpha}) = \bar{G}_\beta - X_{2\beta}(\partial \bar{G}_\beta / \partial X_{2\beta}), \quad (10.24)$$

$$\bar{G}_\alpha - (X_{2\alpha} - 1)(\partial \bar{G}_\alpha / \partial X_{2\alpha}) = \bar{G}_\beta - (X_{2\beta} - 1)(\partial \bar{G}_\beta / \partial X_{2\beta}).$$

Вычитая из второго уравнения первое, получим

$$\partial \bar{G}_\alpha / \partial X_{2\alpha} = \partial \bar{G}_\beta / \partial X_{2\beta}. \quad (10.25)$$

При выводе (10.25) предполагалось, что зависимости \bar{G}_α и \bar{G}_β от состава определяются только величинами $X_{2\alpha}$ и $X_{2\beta}$ соответственно. Если вместо $X_{2\alpha}$ и $X_{2\beta}$ использовать $X_{1\alpha}$ и $X_{1\beta}$, то аналогичное уравнение будет иметь вид

$$\partial \bar{G}_\alpha / \partial X_{1\alpha} = \partial \bar{G}_\beta / \partial X_{1\beta}. \quad (10.26)$$

Уравнения (10.25) и (10.26) можно записать и без указания конкретного компонента в форме

$$\partial \bar{G}_\alpha / \partial X_\alpha = \partial \bar{G}_\beta / \partial X_\beta$$

или

$$\partial \bar{G}_\alpha / \partial X_{i\alpha} = \partial \bar{G}_\beta / \partial X_{i\beta} \quad (i = 1, 2). \quad (10.27)$$

Перейдем к рассмотрению дифференциальных уравнений (10.23). Для $d\mu_{1\alpha}$ можно записать

$$d\mu_{1\alpha} = d\left(\bar{G}_\alpha - X_{2\alpha} \frac{\partial \bar{G}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}}\right) = d\bar{G}_\alpha - \frac{\partial \bar{G}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}} dX_{2\alpha} - X_{2\alpha} d\left(\frac{\partial \bar{G}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}}\right).$$

Учитывая, что

$$\begin{aligned} d\bar{G}_\alpha &= \frac{\partial \bar{G}_\alpha}{\partial T} dT + \frac{\partial \bar{G}_\alpha}{\partial P} dP + \frac{\partial \bar{G}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}} dX_{2\alpha} = \\ &= -\bar{S}_\alpha dT + \bar{V}_\alpha dP + \frac{\partial \bar{G}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}} dX_{2\alpha}, \end{aligned}$$

для $d\mu_{1\alpha}$ получаем

$$d\mu_{1\alpha} = -\bar{S}_\alpha dT + \bar{V}_\alpha dP - X_{2\alpha} d\frac{\partial \bar{G}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}}.$$

Для $d\mu_{1\beta}$ можно записать аналогичное выражение:

$$d\mu_{1\beta} = -\bar{S}_\beta dT + \bar{V}_\beta dP - X_{2\beta} d\frac{\partial \bar{G}_\beta}{\partial X_{2\beta}}.$$

Уравнивая теперь $d\mu_{1\alpha}$ и $d\mu_{1\beta}$ и учитывая соотношение (10.26), находим

$$\begin{aligned} &(\bar{S}_\beta - \bar{S}_\alpha) dT - (\bar{V}_\beta - \bar{V}_\alpha) dP + \\ &+ (X_{2\beta} - X_{2\alpha}) d(\partial \bar{G}_\alpha / \partial X_{2\alpha}) = 0, \end{aligned} \quad (10.28)$$

или

$$\begin{aligned}
 & (\bar{S}_\beta - \bar{S}_\alpha) dT - (\bar{V}_\beta - \bar{V}_\alpha) dP + \\
 & + (X_{2\beta} - X_{2\alpha}) d(\partial \bar{G}_\beta / \partial X_{2\beta}) = 0.
 \end{aligned}
 \tag{10.29}$$

Аналогичные выражения можно записать, заменив $X_{2\alpha}$ и $X_{2\beta}$ на $X_{1\alpha}$ и $X_{1\beta}$ соответственно. Раскрывая выражение для $d(\partial \bar{G}_\alpha / \partial X_{2\alpha})$, находим

$$d \frac{\partial \bar{G}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}} = - \frac{\partial \bar{S}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}} dT + \frac{\partial \bar{V}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}} dP + \frac{\partial^2 \bar{G}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}^2} dX_{2\alpha}.$$

Подставляя последнее выражение в (10.28), получаем

$$\begin{aligned}
 & \left[(\bar{S}_\beta - \bar{S}_\alpha) - (X_{2\beta} - X_{2\alpha}) \frac{\partial \bar{S}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}} \right] dT - \\
 & - \left[(\bar{V}_\beta - \bar{V}_\alpha) - (X_{2\beta} - X_{2\alpha}) \frac{\partial \bar{V}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}} \right] dP + \\
 & + (X_{2\beta} - X_{2\alpha}) d \frac{\partial^2 \bar{G}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}^2} dX_{2\alpha} = 0.
 \end{aligned}
 \tag{10.30}$$

Отметим, что в (10.30) величину G_α можно заменить на G_β , $X_{i\alpha}$ на $X_{i\beta}$ соответственно. Поэтому уравнение (10.30) можно записать в следующей общей форме:

$$\begin{aligned}
 & \left[(\bar{S}_\beta - \bar{S}_\alpha) - (X_{i\beta} - X_{i\alpha}) \frac{\partial \bar{S}_\phi}{\partial X_{i\phi}} \right] dT - \\
 & - \left[(\bar{V}_\beta - \bar{V}_\alpha) - (X_{i\beta} - X_{i\alpha}) \frac{\partial \bar{V}_\phi}{\partial X_{i\phi}} \right] dP + \\
 & + (X_{i\beta} - X_{i\alpha}) d \frac{\partial^2 \bar{G}_\phi}{\partial X_{i\phi}^2} dX_{i\alpha} = 0,
 \end{aligned}
 \tag{10.31}$$

где индексы $i = 1$ или 2 , а "ф" = α или β .

Уравнение (10.31) является наиболее общим уравнением, описывающим термодинамику двухфазных двухкомпонентных систем. Оно носит название уравнения Ван-дер-Ваальса. Отметим, что в этом уравнении используются только величины, относящиеся к одному молю фазы α или β .

Довольно часто на практике применяют несколько иные выражения для описания двухфазных двухкомпонентных систем, в которых используют как мольные, так и парциальные мольные величины. Из уравнений (10.23)

$$d\mu_{i\alpha} = d\mu_{i\beta}$$

получаем

$$\begin{aligned} &(-\bar{S}_{i\alpha} + \bar{S}_{i\beta})dT + (\bar{V}_{i\alpha} - \bar{V}_{i\beta})dP + \\ &+ \left(\frac{\partial\mu_{i\alpha}}{\partial X_{j\alpha}} dX_{j\alpha} - \frac{\partial\mu_{i\beta}}{\partial X_{j\beta}} dX_{j\beta} \right) = 0, \end{aligned} \quad (10.32)$$

где $i, j = 1$ или 2 .

Так как в равновесии

$$\Delta\mu_i = \mu_{i\beta} - \mu_{i\alpha} = 0,$$

то для величины $\Delta\bar{S}_i = \bar{S}_{i\beta} - \bar{S}_{i\alpha}$ можно записать

$$\Delta\bar{S}_i = (\bar{H}_{i\beta} - \bar{H}_{i\alpha}) / T = \Delta\bar{H}_i / T,$$

где $\Delta\bar{H}_i = \bar{H}_{i\beta} - \bar{H}_{i\alpha}$.

Для определенности предположим, что в (10.32) $j = 2$. Тогда имеем

$$\begin{aligned} \frac{\partial\mu_{1\beta}}{\partial X_{2\beta}} &= \frac{\partial}{\partial X_{2\beta}} \left(\bar{G}_\beta - X_{2\beta} \frac{\partial\bar{G}_\beta}{\partial X_{2\beta}} \right) = -X_{2\beta} \frac{\partial^2\bar{G}_\beta}{\partial X_{2\beta}^2}, \\ \frac{\partial\mu_{2\beta}}{\partial X_{2\beta}} &= \frac{\partial}{\partial X_{2\beta}} \left[\bar{G}_\beta + (1 - X_{2\beta}) \frac{\partial\bar{G}_\beta}{\partial X_{2\beta}} \right] = (1 - X_{2\beta}) \frac{\partial^2\bar{G}_\beta}{\partial X_{2\beta}^2}. \end{aligned} \quad (10.33)$$

Аналогично

$$\frac{\partial\mu_{1\alpha}}{\partial X_{2\alpha}} = -X_{2\alpha} \frac{\partial^2\bar{G}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}^2}, \quad \frac{\partial\mu_{2\alpha}}{\partial X_{2\alpha}} = (1 - X_{2\alpha}) \frac{\partial^2\bar{G}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}^2}. \quad (10.34)$$

Подставляя уравнения (10.33) и (10.34) в (10.32), получаем следующих два уравнения:

$$\begin{aligned} &\frac{\Delta\bar{H}_1}{T} dT - \Delta\bar{V}_1 dP + X_{2\beta} \frac{\partial^2\bar{G}_\beta}{\partial X_{2\beta}^2} dX_{2\beta} - X_{2\alpha} \frac{\partial^2\bar{G}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}^2} dX_{2\alpha} = 0, \\ &\frac{\Delta\bar{H}_2}{T} dT - \Delta\bar{V}_2 dP - (1 - X_{2\beta}) \frac{\partial^2\bar{G}_\beta}{\partial X_{2\beta}^2} dX_{2\beta} + (1 - X_{2\alpha}) \frac{\partial^2\bar{G}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}^2} dX_{2\alpha} = 0, \end{aligned} \quad (10.35)$$

где $\Delta\bar{V}_i = \bar{V}_{i\beta} - \bar{V}_{i\alpha}$.

Уравнения (10.35) широко используют при описании двухфазных двухкомпонентных систем. Из вывода уравнений (10.31) и (10.35) следует их эквивалентность.

10.10. Уравнения фазового равновесия двухфазных двухкомпонентных систем

Под уравнением фазового равновесия будем понимать зависимость какого-либо одного термодинамического параметра от другого при постоянном значении третьего. Их удобно получать из общих уравнений (10.35). Уравнения (10.35) содержат четыре параметра, но всегда можно из этих двух уравнений исключить один термодинамический параметр и получить одно уравнение с тремя параметрами, из которых только две величины являются независимыми в полном соответствии с правилом фаз.

Рассмотрим сначала уравнения фазового равновесия при постоянстве состава одной из фаз, например α -фазы. Если $X_{2\alpha} = \text{const}$ и, следовательно, $dX_{2\alpha} = 0$, то уравнения (10.35) принимают вид

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \bar{H}_1}{T} dT - \Delta \bar{V}_1 dP + X_{2\beta} \frac{\partial^2 \bar{G}_\beta}{\partial X_{2\beta}^2} dX_{2\beta} &= 0, \\ \frac{\Delta \bar{H}_2}{T} dT - \Delta \bar{V}_2 dP - (1 - X_{2\beta}) \frac{\partial^2 \bar{G}_\beta}{\partial X_{2\beta}^2} dX_{2\beta} &= 0. \end{aligned}$$

Выражая из первого уравнения $(\partial^2 \bar{G}_\beta / \partial X_{2\beta}^2) dX_{2\beta}$ и подставляя во второе, получаем

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{X_{2\alpha}} = \frac{\Delta \bar{H}_1 X_{1\beta} + \Delta \bar{H}_2 X_{2\beta}}{T(\Delta \bar{V}_1 X_{1\beta} + \Delta \bar{V}_2 X_{2\beta})}. \quad (10.36)$$

В этом уравнении величины $X_{1\beta}$ и $X_{2\beta}$ могут зависеть от температуры наряду с $\Delta \bar{H}_i$ и $\Delta \bar{V}_i$. Выражение для $(\partial P / \partial T)_{X_{2\beta}}$ легко получается из (10.36) заменой индекса β на α в правой части.

Уравнение (10.36) можно записать в более компактной форме:

$$(\partial P / \partial T)_{X_{2\alpha}} = \Delta \bar{H}_{\text{эф}} / T \Delta \bar{V}_{\text{эф}}, \quad (10.37)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta \bar{H}_{\text{эф}} &= \Delta \bar{H}_1 X_{1\beta} + \Delta \bar{H}_2 X_{2\beta}, \\ \Delta \bar{V}_{\text{эф}} &= \Delta \bar{V}_1 X_{1\beta} + \Delta \bar{V}_2 X_{2\beta}. \end{aligned}$$

Для конкретности здесь и в дальнейшем условимся индекс "β" приписывать фазе с более высоким значением мольной энтропии. Например, если рассматривается равновесие между жидкостью и паром, то индекс "β" отнесем паровой фазе.

Аналогичным образом при $X_{2\alpha} = \text{const}$ находим

$$\left(\frac{\partial X_{2\beta}}{\partial P}\right)_{X_{2\alpha}} = \frac{\Delta\bar{V}_1\Delta\bar{H}_2 - \Delta\bar{V}_2\Delta\bar{H}_1}{(\Delta\bar{H}_1X_{1\beta} + \Delta\bar{H}_2X_{2\beta})\frac{\partial^2\bar{G}_\beta}{\partial X_{2\beta}^2}}, \quad (10.38)$$

$$\left(\frac{\partial X_{2\beta}}{\partial T}\right)_{X_{2\alpha}} = \frac{\Delta\bar{V}_1\Delta\bar{H}_2 - \Delta\bar{V}_2\Delta\bar{H}_1}{T(\Delta\bar{V}_1X_{1\beta} + \Delta\bar{V}_2X_{2\beta})\frac{\partial^2\bar{G}_\beta}{\partial X_{2\beta}^2}}. \quad (10.39)$$

Если $T = \text{const}$, то

$$\left(\frac{\partial X_{2\alpha}}{\partial P}\right)_T = \frac{\Delta\bar{V}_1X_{1\beta} + \Delta\bar{V}_2X_{2\beta}}{(X_{2\beta} - X_{2\alpha})(\partial^2\bar{G}_\alpha / \partial X_{2\alpha}^2)}, \quad (10.40)$$

$$\left(\frac{\partial X_{2\beta}}{\partial P}\right)_T = \frac{\Delta\bar{V}_1X_{1\alpha} + \Delta\bar{V}_2X_{2\alpha}}{(X_{2\beta} - X_{2\alpha})(\partial^2\bar{G}_\beta / \partial X_{2\beta}^2)}, \quad (10.41)$$

$$\left(\frac{\partial X_{2\beta}}{\partial X_{2\alpha}}\right)_T = \frac{(\Delta\bar{V}_1X_{1\alpha} + \Delta\bar{V}_2X_{2\alpha})(\partial^2\bar{G}_\alpha / \partial X_{2\alpha}^2)}{(\Delta\bar{V}_1X_{1\beta} + \Delta\bar{V}_2X_{2\beta})(\partial^2\bar{G}_\beta / \partial X_{2\beta}^2)}. \quad (10.42)$$

Если $P = \text{const}$, имеем

$$\left(\frac{\partial X_{2\alpha}}{\partial T}\right)_P = -\frac{\Delta\bar{H}_1X_{1\beta} + \Delta\bar{H}_2X_{2\beta}}{T(X_{2\beta} - X_{2\alpha})(\partial^2\bar{G}_\alpha / \partial X_{2\alpha}^2)}, \quad (10.43)$$

$$\left(\frac{\partial X_{2\beta}}{\partial T}\right)_P = -\frac{\Delta\bar{H}_1X_{1\alpha} + \Delta\bar{H}_2X_{2\alpha}}{T(X_{2\beta} - X_{2\alpha})(\partial^2\bar{G}_\beta / \partial X_{2\beta}^2)}, \quad (10.44)$$

$$\left(\frac{\partial X_{2\beta}}{\partial X_{2\alpha}}\right)_P = \frac{(\Delta\bar{H}_1X_{1\alpha} + \Delta\bar{H}_2X_{2\alpha})(\partial^2\bar{G}_\alpha / \partial X_{2\alpha}^2)}{(\Delta\bar{H}_1X_{1\beta} + \Delta\bar{H}_2X_{2\beta})(\partial^2\bar{G}_\beta / \partial X_{2\beta}^2)}. \quad (10.45)$$

Отметим, что в уравнениях (10.36)—(10.45) использованы парциальные мольные величины и реальные давления. Однако можно применить и иной подход к описанию кривых фазового равновесия с использованием активности и стандартных мольных величин.

Ранее в разд. 8.3 были рассмотрены два подхода к определению химических потенциалов конденсированных тел. В принципе можно использовать оба подхода. Однако применение уравнения (8.12) более удобно, так как фазовые равновесия обычно исследуют в широком интервале концентраций, на концах которого находятся чистые вещества с активностями, принятыми равными единице. Таким образом, химические потенциалы $\mu_{i\alpha}$ и $\mu_{i\beta}$ запишем в соответствии с (8.12). Уравняв их, получим

$$\mu_{i\alpha}^*(T, P) + RT \ln a_{i\alpha}(T, P, X_{i\alpha}) = \mu_{i\beta}^*(T, P) + RT \ln a_{i\beta}(T, P, X_{i\beta}),$$

или

$$\frac{a_{i\beta}(T, P, X_{i\beta})}{a_{i\alpha}(T, P, X_{i\alpha})} = \exp \left[- \frac{\Delta \bar{G}_i^*(T, P)}{RT} \right], \quad (10.46)$$

где

$$\Delta \bar{G}_i^*(T, P) = \mu_{i\beta}^*(T, P) - \mu_{i\alpha}^*(T, P).$$

Уравнение (10.46) описывает равновесие в интегральной форме. Чтобы получить из него уравнение в дифференциальном виде, возьмем дифференциал от обеих его частей, предварительно перейдя к логарифмической форме:

$$d \ln \frac{a_{i\beta}(T, P, X_{i\beta})}{a_{i\alpha}(T, P, X_{i\alpha})} = \frac{\Delta \bar{H}_i^*(T, P)}{RT^2} dT - \frac{\Delta \bar{V}_i^*(T, P)}{RT} dP, \quad (10.47)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta \bar{H}_i^*(T, P) &= \bar{H}_{i\beta}^*(T, P) - \bar{H}_{i\alpha}^*(T, P), \\ \Delta \bar{V}_i^*(T, P) &= \bar{V}_{i\beta}^*(T, P) - \bar{V}_{i\alpha}^*(T, P). \end{aligned}$$

Напомним, что величины $\Delta \bar{H}_i^*(T, P)$ и $\Delta \bar{V}_i^*(T, P)$ представляют собой стандартные изменения энтальпии и объема для чистых веществ в условиях $T = T$ (системы) и $P = P$ (системы). Поэтому они не зависят от состава.

Интегрируя выражение (10.47), получаем

$$\begin{aligned} \ln \left[\frac{a_{i\beta}(T, P, X_{i\beta})}{a_{i\alpha}(T, P, X_{i\alpha})} \cdot \frac{a_{i\alpha}(T, P, X_{i\alpha} = 1)}{a_{i\beta}(T, P, X_{i\beta} = 1)} \right] &= \\ &= \int_{T_i}^T \frac{\Delta \bar{H}_i^*(T, P)}{RT^2} dT - \int_{P_i}^P \frac{\Delta \bar{V}_i^*(T, P)}{RT} dP, \end{aligned} \quad (10.48)$$

где T_i и P_i — некоторые выбранные за начало отсчета температура и давление.

При изучении равновесий жидкость — пар обычно в качестве температуры T_i берут ту температуру, при которой давление паров над чистой i -й жидкостью равно заданному P , а в качестве давления P_i берут давление насыщенных паров над чистой жидкостью при заданной температуре T . Активности чистых веществ обычно полагают равными единице. Таким образом, уравнение (10.48) можно записать в виде

$$\ln \left[\frac{a_{i\beta}(T, P, X_{i\beta})}{a_{i\alpha}(T, P, X_{i\alpha})} \right] = \int_{T_i}^T \frac{\Delta \bar{H}_i^*(T, P)}{RT^2} dT - \int_{P_i}^P \frac{\Delta \bar{V}_i^*(T, P)}{RT} dP. \quad (10.49)$$

Последнее уравнение позволяет рассчитывать зависимости состава фаз от температуры при $P = \text{const}$ и от давления при $T = \text{const}$. Отметим, что правая часть (10.49) не зависит от состава. Следовательно, и отношение активностей компонента в обеих фазах не зависит от состава. Примеры, иллюстрирующие применение этого подхода, будут приведены в следующем разделе.

Глава 11

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ

Данный раздел посвящен описанию термодинамики и ряда свойств жидких и твердых растворов. Для этого вида смесей характерно сосуществование с газовой фазой, поэтому их поведение обладает рядом специфических особенностей, что и заставляет выделить их в отдельный раздел. Изложение материала проведено в основном на примере жидких растворов. Однако это не исключает приложения основных выводов и к твердым растворам, для которых установление равновесий осуществляется, конечно, намного медленнее, чем в жидкости, из-за малой подвижности вещества в твердой фазе. Особенно важны такие приложения для твердых растворов, получаемых при затвердении жидких расплавов, для процессов соосаждения или сокристаллизации из жидких растворов и т. д.

11.1. Классификация растворов

Общепринята следующая классификация растворов на основе представлений об избыточных термодинамических функциях:

- 1) идеальные растворы: $\bar{H}^E = 0$; $\bar{S}^E = 0$; $\bar{V}^E = 0$;
- 2) регулярные растворы: $\bar{H}^E \neq 0$; $\bar{S}^E = 0$; $\bar{V}^E = 0$;

3) атермальные растворы: $\bar{H}^E = 0$; $\bar{S}^E \neq 0$; $\bar{V}^E \neq 0$;

4) реальные растворы: $\bar{H}^E \neq 0$; $\bar{S}^E \neq 0$; $\bar{V}^E \neq 0$.

В литературе можно встретить также понятие “совершенный” раствор — идеальный при всех концентрациях. Регулярные растворы состоят из веществ, молекулы которых имеют близкие размеры; атермальные, наоборот, содержат молекулы с резко различающимися размерами (например, растворы полимерных молекул и т. д.).

11.2. Давление пара над растворами. Закон Рауля

Рассмотрим раствор двух веществ 1 и 2, находящихся в равновесии с газовой фазой. Равновесие жидкой и газовой фаз определяется равенством химических потенциалов обоих веществ в обеих фазах — жидкой (ж) и паровой (п):

$$\mu_{i\text{ж}} = \mu_{i\text{п}} (i = 1, 2).$$

Поэтому в общем случае для неидеального раствора можно записать

$$\mu_{i\text{ж}}^* + RT \ln a_{i\text{ж}} = \mu_{i\text{п}}^\circ + RT \ln f_i$$

и

$$f_i = a_{i\text{ж}} \exp[-(\mu_{i\text{п}}^\circ - \mu_{i\text{ж}}^*)/RT]. \quad (11.1)$$

Соотношение (11.1) должно выполняться и для чистого i -го компонента, для которого

$$f_i = f_i^\circ, \quad a_{i\text{ж}} = 1.$$

Это позволяет записать

$$\exp[-(\mu_{i\text{п}}^\circ - \mu_{i\text{ж}}^*)/RT] = f_i^\circ.$$

Следовательно, значение летучести i -го компонента над раствором определяет соотношение

$$f_i = f_i^\circ a_i. \quad (11.2)$$

Вводя коэффициенты летучести и активности, получим

$$P_i \gamma_{i\text{п}} = P_i^\circ \gamma_{i\text{п}}^\circ X_i \gamma_{i\text{ж}},$$

где $\gamma_{iп}$ и $\gamma_{iж}$ — коэффициенты летучести и активности i -го компонента в паровой и в жидкой фазах соответственно; P_i° давление над чистой i -й жидкостью; $\gamma_{iп}^\circ$ — коэффициент активности паров чистой i -й жидкости.

Отсюда

$$P_i = P_i^\circ \gamma_{iп}^\circ X_i \gamma_{iж} / \gamma_{iп}$$

Если газовая фаза идеальна, то

$$\gamma_{iп} = \gamma_{iп}^\circ = 1$$

и

$$P_i = P_i^\circ X_i \gamma_{iж}. \quad (11.3)$$

Если обе фазы идеальны, то

$$P_i = P_i^\circ X_i.$$

Величина P_i° зависит в принципе от внешнего давления, но этой зависимостью очень часто можно пренебречь. Следовательно, в идеальных системах парциальное давление i -го компонента в насыщенном паре над конденсированной смесью пропорционально его мольной доле в конденсированной фазе. Это формулировка закона Рауля. Полное давление равно сумме парциальных давлений всех компонентов:

$$P = \sum_i P_i.$$

Существует и частная формулировка закона Рауля для случая, когда один из компонентов является нелетучим. В этой ситуации полное давление пара в системе определяется только давлением пара растворителя, которое зависит от его мольной доли в соответствии с (11.3). Считая, что мольная доля растворителя в жидкой фазе равна X_2 , можно записать

$$P = P^\circ X_2,$$

или

$$(P^\circ - P)/P^\circ = 1 - X_2 = X_1, \quad (11.4)$$

где X_1 — мольная доля нелетучего компонента в жидкой фазе.

Таким образом, относительное уменьшение давления пара над жидкостью равно мольной доле нелетучего компонента. Это вторая формулировка закона Рауля, имеющая важное, но более частное значение.

Закон Рауля в широком интервале концентраций хорошо выполняется только для молекул с близкими структурами, например бензола и толуола.

11.3. Растворимость газа в жидкости. Закон Генри

Рассмотрим процесс растворения газа в жидкости. В равновесии для растворяющегося компонента выполняется равенство

$$\mu(\text{в газ.фазе}) = \mu(\text{в жидк.фазе}).$$

Химический потенциал растворяемого газового компонента в рассматриваемых фазах равен

$$\mu_{\Gamma} = \mu_{\Gamma}^{\circ} + RT \ln f, \quad \mu_{\text{ж}} = \mu_{\text{ж}}^{\circ} + RT \ln a,$$

где a — активность растворенного газа в жидкости.

Уравнивая химические потенциалы, получаем

$$\mu_{\Gamma}^{\circ} + RT \ln f = \mu_{\text{ж}}^{\circ} + RT \ln a. \quad (11.5)$$

Отсюда

$$a = K_{\Gamma} f, \quad (11.6)$$

где K_{Γ} — константа Генри:

$$K_{\Gamma} = \exp[-(\mu_{\text{ж}}^{\circ} - \mu_{\Gamma}^{\circ})/RT].$$

Выражение (11.6) представляет собой закон Генри.

В идеальной системе концентрация растворенного газа в конденсированной фазе пропорциональна парциальному давлению газа над раствором. Действительно, в этом случае

$$a = X \text{ и } f = P.$$

Тогда

$$X = K_{\Gamma} P, \quad (11.7)$$

где X — мольная доля газа в жидкости; P — парциальное давление растворенного газа над жидкостью.

Выражение (11.7) применимо и к реальным растворам, но при малых парциальных давлениях растворяющегося газа, когда отличием коэффициента активности от единицы для растворенного газа можно пренебречь.

Очень часто закон Генри записывается в виде

$$C = K_{\Gamma} P, \quad (11.8)$$

где C — концентрация газа в жидкости, например молярная, моль/л.

Отметим особенности использования величины $\mu_{\text{ж}}^{\circ}$ в формуле (11.5). Коэффициент активности растворенного вещества стремится к единице при малых концентрациях. Это позволяет определить величину $\mu_{\text{ж}}^{\circ}$ непосредственно из уравнений (11.5) и (11.6):

$$\mu_{\text{ж}}^{\circ} = \mu_{\text{г}}^{\circ} + RT \ln(P/X)|_{X \rightarrow 0} = \mu_{\text{г}}^{\circ} + RT \ln(1/K_{\text{Г}}).$$

Величина $RT \ln(1/K_{\text{Г}})$ описывает изменение энергии Гиббса одного моля растворяемого газообразного вещества при переходе из газовой фазы в жидкую.

11.4. Предельно разбавленные растворы

В очень разбавленных растворах уменьшается взаимодействие между молекулами растворенного вещества (но, естественно, не между молекулами растворителя и растворенного компонента). Поэтому можно полагать, что все растворы при сильном разбавлении становятся идеальными относительно растворенного соединения.

Интересно установить характер зависимостей термодинамических величин от мольной доли компонента, присутствующего в системе в малом количестве (X_2). Для этого воспользуемся уравнением

$$\frac{\partial \bar{\Phi}_1 / \partial \bar{\Phi}_2}{\partial X_2 / \partial X_2} = -X_2 / X_1, \quad (11.9)$$

где Φ_1 и Φ_2 — любые парциальные мольные величины. Видно, что при $X_2 \rightarrow 0$

$$\frac{\partial \bar{\Phi}_1 / \partial \bar{\Phi}_2}{\partial X_2 / \partial X_2} \rightarrow 0.$$

Для выполнения последнего соотношения необходимо

$$\left. \frac{\partial \bar{\Phi}_1}{\partial X_2} \right|_{X_2 \rightarrow 0} \rightarrow 0 \quad \text{и} \quad \left. \frac{\partial \bar{\Phi}_2}{\partial X_2} \right|_{X_2 \rightarrow 0} \neq 0, \quad (11.10)$$

или

$$\left. \frac{\partial \bar{\Phi}_1}{\partial X_2} \right|_{X_2 \rightarrow 0} \rightarrow \text{const} \quad \text{и} \quad \left. \frac{\partial \bar{\Phi}_2}{\partial X_2} \right|_{X_2 \rightarrow 0} \rightarrow \infty. \quad (11.11)$$

Рассмотрим, какие термодинамические величины удовлетворяют соотношениям (11.10), а какие (11.11). Для этого обратимся к идеальным двухкомпонентным системам.

Величины парциальных энергий Гиббса определяются соотношениями

$$\mu_1 = \mu_1^{\circ} + RT \ln(1 - X_2) \quad \mu_2 = \mu_2^{\circ} + RT \ln X_2.$$

Дифференцируя оба уравнения по X_2 , при $X_2 \rightarrow 0$ получаем

$$\partial \mu_1 / \partial X_2 = -RT / (1 - X_2) |_{X_2 \rightarrow 0} \rightarrow -RT,$$

$$\partial \mu_2 / \partial X_2 = RT / X_2 |_{X_2 \rightarrow 0} \rightarrow \infty.$$

Итак, μ_1 и μ_2 подчиняются соотношению (11.11). При малых значениях X_2 для μ_1 и μ_2 будем иметь

$$\begin{aligned}\mu_1 &= \mu_1^* - RTX_2, \\ \mu_2 &= \mu_2^* + RT \ln X_2.\end{aligned}$$

Рассмотрим энтропию:

$$\begin{aligned}\bar{S}_1 &= -\frac{\partial \mu_1}{\partial T} = \bar{S}_1^* - R \ln(1 - X_2)|_{X_2 \rightarrow 0} \rightarrow \bar{S}_1^*, \\ \bar{S}_2 &= -\frac{\partial \mu_2}{\partial T} = \bar{S}_2^* - R \ln(1 - X_2)|_{X_2 \rightarrow 0} \rightarrow \infty,\end{aligned}$$

где \bar{S}_1^* и \bar{S}_2^* — энтропии чистых жидкостей.

Следовательно, энтропия также относится к случаю, описываемому уравнениями (11.11). При малых значениях X_2

$$\bar{S}_1 = \bar{S}_1^* + RX_2, \quad \bar{S}_2 = \bar{S}_2^* - R \ln X_2.$$

В случае идеальных растворов такие парциальные величины, как энтальпия, объем, теплоемкость, остаются такими же, как и для чистых жидкостей. Поэтому можно думать, что в реальных системах, содержащих один из компонентов в малых количествах, эти парциальные величины для обоих компонентов испытывают малое возмущение. Следовательно, энтальпия, объем, теплоемкость будут описываться уравнениями (11.10).

Реально, как показывают эксперименты, растворы неэлектролитов можно считать идеальными, если $X_2 \leq 0,01$, а в случае изотопных молекул — практически при любом значении X_2 . Что касается растворов электролитов в воде (гл.12), то для них условия идеальности выполняются лишь при $X_2 \leq 10^{-6}$.

11.5. Фазовые диаграммы двухкомпонентных жидких растворов

Для наглядного отображения свойств жидкости и пара в бинарных смесях обычно строят диаграммы трех типов (рис. 11.1):

- 1) равновесное давление пара — состав при $T = \text{const}$ (рис. 11.1, а, г, ж);
- 2) равновесная температура — состав при $P = \text{const}$ (рис. 11.1, б, д, з);

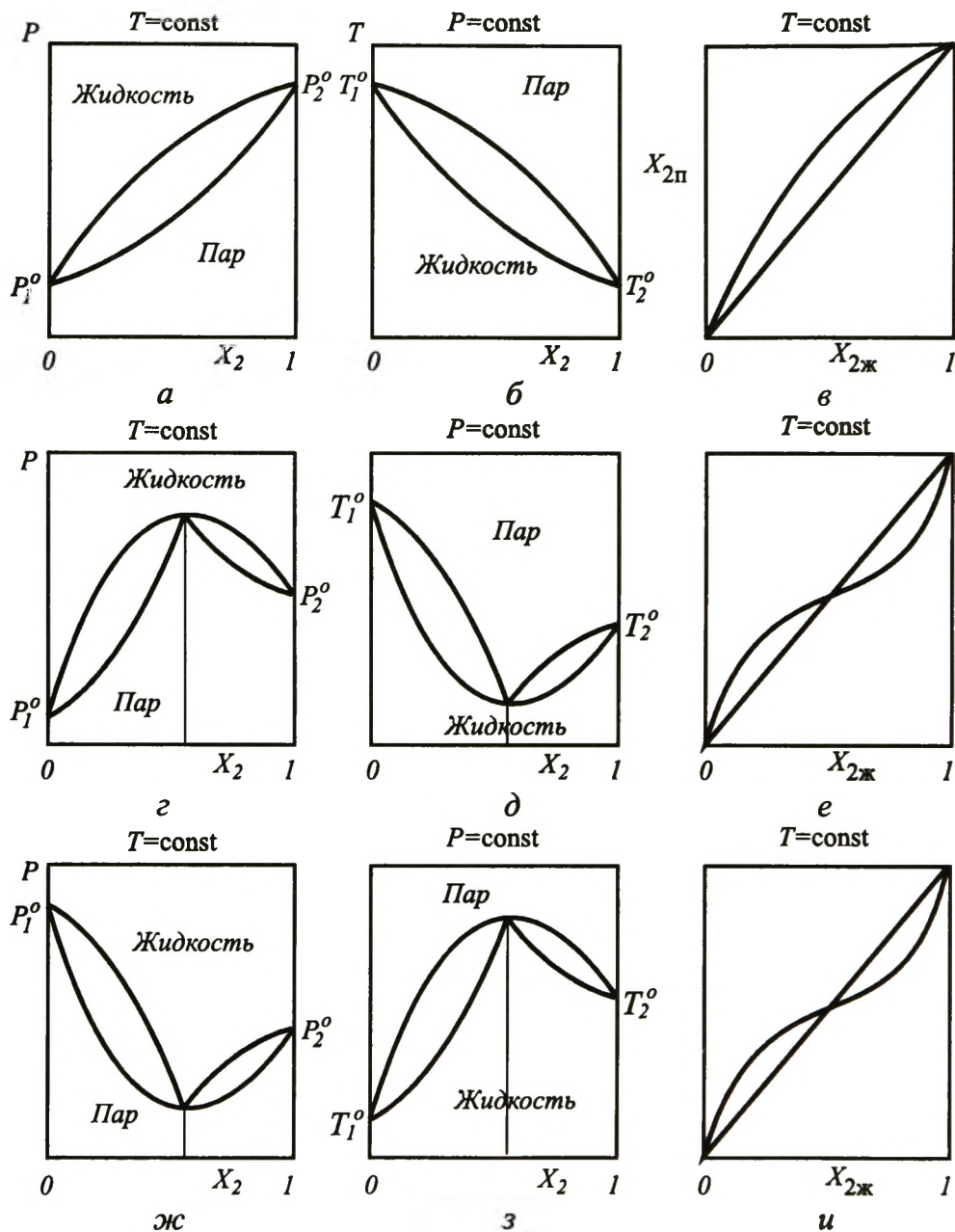


Рис. 11.1. Виды фазовых диаграмм жидкость—пар

3) равновесный состав газа — равновесный состав жидкости при $T = \text{const}$ (рис. 11.1, в, е, и).

Координату X_2 обычно приписывают веществу с более высоким давлением пара или с более низкой температурой кипения. Для диаграмм первых двух типов вдоль оси абсцисс откладывают од-

новременно мольную долю второго вещества в паре — $X_{2п}$ и в жидкости — $X_{2ж}$.

На диаграммах температура — состав кривая пара $T(X_{2п})$ описывает зависимость равновесной температуры от состава пара при фиксированном давлении пара, а кривая жидкости $T(X_{2ж})$ описывает зависимость равновесной температуры системы от состава жидкой фазы при том же постоянном значении давления пара. В этом случае кривая пара проходит выше кривой жидкости.

На диаграммах давление—состав кривая жидкости $P(X_{2ж})$ описывает зависимость равновесного давления пара от состава жидкости при фиксированной температуре всей системы, а кривая пара $P(X_{2п})$ описывает зависимость равновесного давления пара от состава паровой фазы при той же фиксированной температуре. В этом случае, наоборот, кривая жидкости лежит выше кривой пара.

Построение фазовых диаграмм двухкомпонентных жидких растворов предполагает нахождение кривых фазового равновесия жидкость—пар.

Для описания фазовых диаграмм температура — состав и давление — состав двухкомпонентных жидких растворов удобно использовать формулу (10.49), которая в явной форме включает в себя коэффициенты активности. Как обычно, будем считать, что индекс “ β ” относится к паровой фазе (п), а “ α ” — к жидкой (ж). Найдем зависимости $T(X_{2п})$ и $T(X_{2ж})$ при $P = \text{const}$, а также $P(X_{2п})$ и $P(X_{2ж})$ при $T = \text{const}$.

Рассмотрим случай с $P = \text{const}$. Тогда уравнение (10.49) будет иметь вид

$$\ln \left[\frac{X_{i п} \gamma_{i п}}{X_{i ж} \gamma_{i ж}} \right] = \int_{T_i}^T \frac{\Delta \bar{H}_i^*(T, P)}{RT^2} dT. \quad (11.12)$$

Полагая в (11.12) $i = 1$ или 2 , находим

$$\begin{aligned} (1 - X_{2п}) \gamma_{1п} / (1 - X_{2ж}) \gamma_{1ж} &= \exp[\varphi_1(T)], \\ X_{2п} \gamma_{2п} / X_{2ж} \gamma_{2ж} &= \exp[\varphi_2(T)], \end{aligned} \quad (11.13)$$

где

$$\varphi_1(T) = \int_{T_1}^T \frac{\Delta \bar{H}_1^*(T, P)}{RT^2} dT, \quad \varphi_2(T) = \int_{T_2}^T \frac{\Delta \bar{H}_2^*(T, P)}{RT^2} dT, \quad (11.14)$$

а T_1 и T_2 — температуры, при которых давление насыщенных паров над обеими чистыми жидкостями равно заданному значению P .

Если величина γ известна при различных температурах и давлениях, то уравнения (11.13) удобно преобразовать к форме

$$X_{2п}(T) = F_2(1-F_1)/(F_2-F_1), \quad X_{2ж}(T) = (1-F_1)/(F_2-F_1), \quad (11.15)$$

где

$$F_1 = (\gamma_{1ж}/\gamma_{1п}) \exp[\varphi_1(T)], \quad F_2 = (\gamma_{2ж}/\gamma_{2п}) \exp[\varphi_2(T)].$$

Решая (11.15) относительно T , можно построить кривые жидкости и пара.

Рассмотрим случай с $T = \text{const}$. Тогда из уравнения (10.49) получим

$$\ln \left[\frac{X_{iп} \gamma_{iп}}{X_{iж} \gamma_{iж}} \right] = \int_{P_i^{\circ}}^P \frac{\Delta \bar{V}_i^*(T, P)}{RT} dP, \quad (11.16)$$

где P_i° — давление паров над i -й чистой жидкостью, P — полное давление насыщенных паров над смесью.

$$\frac{X_{iп}}{X_{iж}} = \frac{\gamma_{iж}}{\gamma_{iп}} \exp[\lambda_i(P)],$$

где введено обозначение

$$\lambda_i(P) = - \int_{P_i^{\circ}}^P \frac{\Delta \bar{V}_i^*(T, P)}{RT} dP.$$

Если зависимости $\gamma_{i\alpha}$ и $\gamma_{i\beta}$ от T и P известны, можно записать следующую систему уравнений:

$$\frac{(1 - X_{2п})\gamma_{1п}}{(1 - X_{2ж})\gamma_{1ж}} = \exp[\lambda_1(P)], \quad \frac{X_{2п}\gamma_{2п}}{X_{2ж}\gamma_{2ж}} = \exp[\lambda_2(P)].$$

Отсюда получаем уравнения для $X_{2п}$ и $X_{2ж}$:

$$X_{2п}(P) = L_2(1-L_1)/(L_2-L_1), \quad X_{2ж}(P) = (1-L_1)/(L_2-L_1), \quad (11.17)$$

где

$$L_1 = (\gamma_{1ж}/\gamma_{1п}) \exp[\lambda_1(P)], \quad L_2 = (\gamma_{2ж}/\gamma_{2п}) \exp[\lambda_2(P)].$$

Если паровая фаза идеальна и мольным объемом жидкой фазы можно пренебречь, то

$$L_1 = \gamma_{1ж} P_1^{\circ} / P, \quad L_2 = \gamma_{2ж} P_2^{\circ} / P. \quad (11.18)$$

Подставляя (11.18) в (11.17), получим

$$X_{2п} = \gamma_{2ж} \frac{P_2^\circ (P - \gamma_{1ж} P_1^\circ)}{P(\gamma_{2ж} P_2^\circ - \gamma_{1ж} P_1^\circ)}, \quad X_{2ж} = \gamma_{2ж} \frac{P - \gamma_{1ж} P_1^\circ}{\gamma_{2ж} P_2^\circ - \gamma_{1ж} P_1^\circ}. \quad (11.19)$$

Из выражений (11.19) следуют уравнения для кривой пара:

$$P = \frac{\gamma_{1ж} \gamma_{2ж} P_1^\circ P_2^\circ}{\gamma_{2ж} P_2^\circ - X_{2п} (\gamma_{2ж} P_2^\circ - \gamma_{1ж} P_1^\circ)} \quad (11.20)$$

и жидкости:

$$P = \gamma_{1ж} P_1^\circ + X_{2ж} (\gamma_{2ж} P_2^\circ - \gamma_{1ж} P_1^\circ). \quad (11.21)$$

Если жидкая фаза также идеальна, то

$$X_{2п} = P_2^\circ (P - P_1^\circ) / P (P_2^\circ - P_1^\circ), \quad X_{2ж} = (P - P_1^\circ) / (P_2^\circ - P_1^\circ). \quad (11.22)$$

Из (11.22) получаем выражения для кривых пара

$$P = P_2^\circ P_1^\circ / [P_2^\circ - X_{2п} (P_2^\circ - P_1^\circ)] \quad (11.23)$$

и жидкости

$$P = P_1^\circ + X_{2ж} (P_2^\circ - P_1^\circ). \quad (11.24)$$

Уравнения (11.23) и (11.24) позволяют установить связь между $X_{2п}$ и $X_{2ж}$ при $T = \text{const}$:

$$X_{2п} = X_{2ж} P_2^\circ / [P_1^\circ + X_{2ж} (P_2^\circ - P_1^\circ)]. \quad (11.25)$$

Заметим, что уравнения (11.19) и (11.25) можно легко получить и исходя из закона Рауля в форме (11.3).

Рассмотрим более подробно свойства фазовых диаграмм жидких бинарных растворов, которые могут неограниченно смешиваться в любых мольных соотношениях. В качестве примера на рис. 11.2 приведена диаграмма температура — состав системы толуол — бензол при фиксированном давлении. Кривые фазового равновесия построены по формулам (11.15) в предположении идеальности системы. Эти кривые очень близки к экспериментальным. Видно, что обе кривые образуют фигуру, называемую “линзой” (“сигарой” или “рыбкой”).

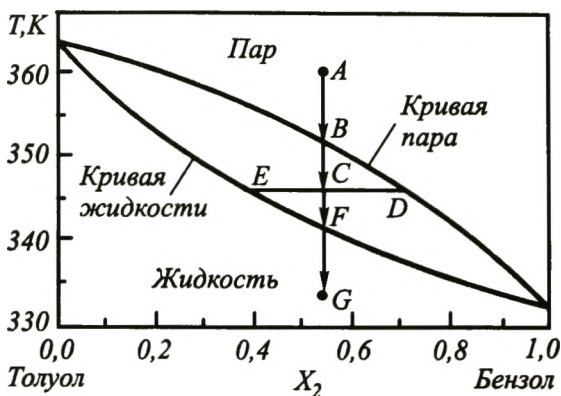


Рис. 11.2. Диаграмма состояния температура—состав для системы толуол—бензол ($P = 0,53$ бар)

Если фигуративная точка расположена над кривой пара, например точка A на рис. 11.2, то система находится только в парообразном состоянии. В соответствии с правилом фаз у нее три независимые степени свободы, например P , T и X_2 . Ниже кривой жидкости (точка G) система находится только в жидком состоянии. В этом случае она обладает также тремя степенями свободы.

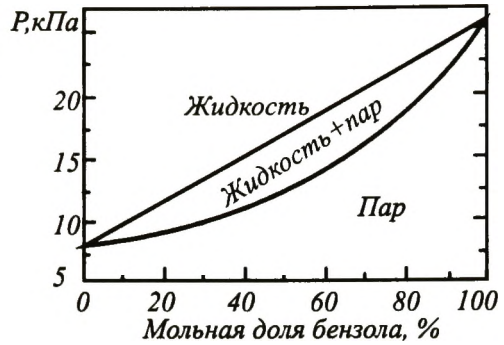
Представляет интерес область фигуративных точек, заключенная между кривыми жидкости и пара. Для описания этой области рассмотрим последовательное охлаждение исходной газообразной системы, состояние которой изначально описывается точкой A . По мере охлаждения системы изображающая точка движется сначала вертикально вниз до пересечения с кривой пара — точка B .

В этой точке система становится двухфазной, хотя количество жидкой фазы пока близко к нулю. Последующее понижение температуры, например до значения в точке C , происходит в двухфазной области. Здесь система имеет две термодинамические степени свободы. Изображающая точка C не отвечает реальному состоянию системы.

Чтобы найти состав каждой фазы, через точку C проводят прямую, параллельную оси абсцисс, до пересечения с границами области в точках E и D . Состав пара соответствует абсциссе $X_2(D)$, а жидкости — $X_2(E)$. Отрезок ED , представляющий собой часть прямой, проведенной параллельно оси абсцисс через фигуративную точку до пересечения с ближайшими линиями кривых фазового равновесия, ограничивающими область с фигуративной точкой, называется **нодой (или конодой)**. Значение абсциссы в точках E и D соответствует составу жидкой (точка E) и газовой (точка D) фаз. Фигуративная точка, характеризующая газовую фазу, движется вдоль кривой пара, а фигуративная точка жидкой фазы движется вдоль кривой жидкости.

Пользуясь диаграммой, наряду с составом отдельных фаз в точке C можно определить и относительное количество каждой из фаз.

Рис. 11.3. Диаграмма состояния давление—состав системы толуол—бензол при 41°C



Предположим, что количество исходной газообразной системы (точка A) равно одному молю. Тогда количество второго компонента равно $X_2(A)$ или, что то же самое, $X_2(C)$, где $X_2(C)$ — значение абсциссы в точке C . При охлаждении системы до температуры, соответствующей точке C , количество газовой фазы будет равно некоторой величине, которую обозначим через $n_{\text{п}}$, а ее состав будет определяться абсциссой в точке D . Количество жидкой фазы обозначим через $n_{\text{ж}}$, а ее состав будет определяться абсциссой в точке E . Учитывая, что количество молей в обеих фазах равно единице и что количество второго компонента в обеих фазах равно $X_2(C)$, получаем следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} n_{\text{п}} + n_{\text{ж}} &= 1, \\ X_2(D)n_{\text{п}} + X_2(E)n_{\text{ж}} &= X_2(C). \end{aligned}$$

Отсюда легко найти, что

$$\frac{n_{\text{п}}}{n_{\text{ж}}} = \frac{X_2(C) - X_2(E)}{X_2(D) - X_2(C)}.$$

Полученная формула отражает **правило рычага**: отношение количеств газовой и жидкой фаз обратно пропорционально отношению длин отрезков, на которые изображающая точка C делит ноду ED .

Правило рычага применимо не только к рассмотренной диаграмме, а вообще к диаграммам самых различных типов, в которых имеются кривые фазового равновесия, выделяющие двухфазные области.

Перейдем к рассмотрению диаграмм давление — состав для бинарных жидких растворов. В качестве примера на рис. 11.3 изображена рассчитанная фазовая диаграмма той же системы толуол — бензол в предположении идеальности и при фиксированной температуре. Видно, что даже в случае идеальных растворов состав га-

зовой фазы может не совпадать с составом жидкой фазы. Составы обеих фаз совпадают только тогда, когда в идеальной системе

$$P_1^\circ = P_2^\circ.$$

Моделью идеального раствора может служить жидкая или твердая смесь молекул, близких по составу и строению, например смесь C_6H_6 с C_6H_5D и т. п. На практике полностью идеальные растворы встречаются редко.

Изложенная теория фазовых диаграмм для растворов достаточно удобна на практике, если известны зависимости коэффициентов активности от состава, температуры и давления. Если эта информация отсутствует, то необходимо использовать общую теорию двухфазных систем.

Для изучения поведения полного давления неидеальных растворов можно воспользоваться уравнением (10.40). Величина \bar{G}_α в соответствии с (9.45) для идеальной смеси равна

$$\bar{G}_\alpha = (1 - X_{2\alpha})\mu_1^* + X_{2\alpha}\mu_2^* + RT[(1 - X_{2\alpha})\ln(1 - X_{2\alpha}) + X_{2\alpha}\ln X_{2\alpha}],$$

откуда получаем

$$\partial^2 \bar{G}_\alpha / \partial X_{2\alpha}^2 = RT / X_{1\alpha} X_{2\alpha}. \quad (11.26)$$

Считая, что газовая фаза идеальна, в соответствии с (11.26) имеем

$$\partial^2 \bar{G}_\pi / \partial X_{2\pi}^2 = RT / X_{1\pi} X_{2\pi}. \quad (11.27)$$

Величины ΔV_i в пренебрежении объемом жидкой фазы равны

$$\Delta V_i = RT/P \quad (i = 1, 2). \quad (11.28)$$

Подставляя (11.27) и (11.28) в (10.40), получаем

$$\left(\frac{dP}{dX_{2\pi}} \right)_T = P \frac{X_{2\pi} - X_{2ж}}{X_{2\pi}(1 - X_{2\pi})},$$

или

$$\left(\frac{d \ln P}{dX_{2\pi}} \right)_T = P \frac{X_{2\pi} - X_{2ж}}{X_{2\pi}(1 - X_{2\pi})}.$$

Последнюю формулу часто используют при анализе поведения реальных растворов.

Диаграммы рис. 11.2 и 11.3 представляют собой наиболее простые типы диаграмм. Для неидеальных систем, неограниченно смешивающихся в жидкой фазе, диаграммы обычно с максимумами или с минимумами, как на рис. 11.1.

Поведение систем, описываемых диаграммами рис. 11.1—11.3, подчиняется ряду закономерностей, называемых правилами Гиббса—Коновалова.

Первое правило Гиббса—Коновалова гласит: в равновесии пар обогащен тем компонентом, прибавление которого к смеси вызывает понижение температуры кипения.

Действительно, рассмотрим, например, диаграмму на рис. 11.2. В ситуации, изображаемой точкой *C*, система двухфазна и пар обогащен по сравнению с жидкостью вторым компонентом с меньшей температурой кипения. Прибавление второго компонента приводит к увеличению его мольной доли как в жидкой, так и в газовой фазе. Для сохранения давления в системе необходимо, чтобы изображающая точка из ситуации, описываемой точкой *C*, сдвинулась вниз и вправо. Таким образом, температура кипения смеси понижается.

Это правило легко следует и из выражения (10.43): если

$$\left(\frac{\partial X_{2\alpha}}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta\bar{H}_1 X_{1\beta} + \Delta\bar{H}_2 X_{2\beta}}{(X_{2\alpha} - X_{2\beta}) \frac{\partial^2 \bar{G}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}^2}} < 0,$$

то $X_{2\alpha} - X_{2\beta} < 0$ и, следовательно, содержание второго компонента в паре (β -фаза) выше, чем в жидкости.

Второе правило Гиббса—Коновалова: в точках экстремумов состав пара и жидкости одинаков. Это правило легко вытекает из соотношений типа (10.44):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial X_{2\alpha}}\right)_P = \frac{(X_{2\alpha} - X_{2\beta}) \frac{\partial^2 \bar{G}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}^2}}{\Delta\bar{H}_1 X_{1\beta} + \Delta\bar{H}_2 X_{2\beta}} = 0, \text{ если } X_{2\alpha} - X_{2\beta} = 0.$$

Растворы, состав пара и жидкости которых одинаков, называются **азеотропными**. При кипении или перегонке состав азеотропа не меняется, и этот раствор невозможно разделить на чистые компоненты с помощью перегонки.

Из рис. 11.1 вытекает, что если на диаграмме давление — состав наблюдается максимум, то на диаграмме температура — состав будет минимум, и наоборот. Этот вывод следует из вида выражений (10.41) и (10.44), так как при прохождении через точку экстремума

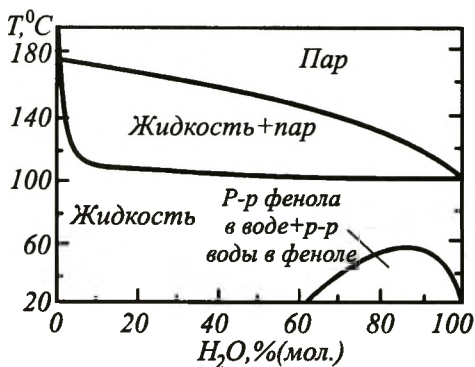


Рис. 11.4. Диаграмма состояния температура—состав системы вода—фенол

($X_{2\beta} = X_{2\alpha}$) знаки производных $(\partial X_{2\beta}/\partial P)_T$ и $(\partial X_{2\beta}/\partial T)_P$ меняются противоположным образом.

Третье правило Гиббса—Коновалова: в изобарических или изотермических условиях состав обеих фаз меняется в одном направлении, что следует из уравнений (10.43) и (10.44). Действительно, при изобарическом изменении температуры величины $(\partial X_{2\alpha}/\partial T)_P$ и $(\partial X_{2\beta}/\partial T)_P$ имеют один и тот же знак. Аналогичный вывод следует и из рассмотрения уравнений (10.40) и (10.41): **состав обеих фаз меняется в одном направлении при изотермическом изменении давления.**

Если в жидком состоянии смесь веществ может расслаиваться, то этому соответствует более сложная диаграмма, пример которой приведен на рис. 11.4.

Отметим, что различие в составе пара и жидкости используется при перегонке жидкостей с целью их разделения.

11.6. Эбулиоскопия

Из опыта известно, что если в жидкости растворен нелетучий компонент, то температура кипения жидкости повышается. Рассмотрим это явление более подробно на примере идеальной системы. Давление пара растворителя в такой системе определяется законом Рауля:

$$P = P_2^\circ(T)X_2, \quad (11.29)$$

где X_2 — мольная доля растворителя.

При кипении давление пара равно 1 бар независимо от того, имеем ли мы дело с чистым растворителем или с раствором. Следовательно, в соответствии с (11.29) в случае растворов происходит

повышение температуры кипения. Так как $P = 1 \text{ бар} = \text{const}$ при $T = T_{\text{кип}}$, то, дифференцируя (11.29), получаем

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\partial P_2^\circ(T)}{\partial T} X_2 + P_2^\circ \frac{\partial X_2}{\partial T} = 0.$$

Отсюда

$$\partial \ln P_2^\circ(T)/\partial T = -\partial \ln X_2/\partial T.$$

Подставляя $-\partial \ln X_2/\partial T$ вместо $\partial \ln P/\partial T$ в уравнение Клаузиуса—Клапейрона, получаем

$$-\partial \ln X_2/\partial T = \Delta \bar{H}_{\text{исп}}/RT^2.$$

Поскольку $X_2 = 1 - X_1$, а X_1 — малая величина (будем считать раствор разбавленным), то, принимая $T \approx T_{\text{кип}}$, получим

$$\partial T/\partial X_1 = RT_{\text{кип}}^2/\Delta \bar{H}_{\text{исп}}.$$

Переходя к конечным разностям, можно записать

$$\Delta T = RT_{\text{кип}}^2 X_1/\Delta \bar{H}_{\text{исп}}. \quad (11.30)$$

Уравнение (11.30) определяет повышение температуры в зависимости от мольной доли добавленного компонента. В случае разбавленных растворов ($X_1 \ll 1$) величину X_1 можно определить через моляльность следующим образом:

$$X_1 = \frac{m}{m + 1/M} \approx mM,$$

где m — моляльность; M — молекулярная масса молекул растворителя в кг/моль.

Подставляя (11.47) в (11.30), запишем

$$\Delta T = Em, \quad (11.31)$$

где E — эбулиоскопическая постоянная, равная

$$E = RT_{\text{кип}}^2 M/\Delta \bar{H}_{\text{исп}}.$$

Метод эбулиоскопии иногда используется для определения молекулярных масс, так как, зная E и измеряя ΔT , можно определить моляльность раствора, а зная массу растворенного вещества, легко рассчитать его молекулярную массу. Значение E составляет 0,529 для воды и 6,09 для камфоры. Для более точного определения мо-

лекулярной массы желателно использовать вещества с возможно большими значениями E .

Полезно получить формулу (11.30) из общего выражения (10.43). Так как в жидкой фазе растворен нелетучий компонент, в газовой фазе будем иметь

$$X_{1\beta} = 0, X_{2\beta} = 1,$$

а для разности $X_{2\alpha} - X_{2\beta}$ получим

$$X_{2\alpha} - X_{2\beta} = X_{2\alpha} - 1.$$

Подставляя (11.26) в (10.43), приходим к формуле (11.30) для повышения температуры кипения.

11.7. Правила Вревского

Первое правило Вревского гласит, что при повышении температуры смеси определенного состава ее пар обогащается тем компонентом, который обладает большей парциальной теплотой испарения. Это правило представляет собой простое следствие уравнения (10.39). Действительно, для стабильных фаз всегда выполняется условие $\partial^2 \bar{G}_\beta / \partial X_{2\beta}^2 > 0$. Объемом жидкой фазы по сравнению с объемом газовой фазы можно пренебречь и, считая газы идеальными, для $\Delta \bar{V}_i$ можно записать

$$\Delta \bar{V}_1 \approx \Delta \bar{V}_2 \approx RT/P.$$

Подставляя последнее выражение в (10.39), находим

$$(\partial X_{2\beta} / \partial T) X_{2\alpha} = \frac{\Delta \bar{H}_2 - \Delta \bar{H}_1}{T \partial^2 \bar{G}_\beta / \partial X_{2\beta}^2}.$$

Если $\Delta \bar{H}_2 > \Delta \bar{H}_1$, то пар будет обогащаться вторым компонентом, и наоборот.

Второе правило Вревского гласит, что если на фазовых диаграммах давление — состав (температура — состав) имеется максимум (минимум), то при повышении температуры в азеотропе увеличивается мольная доля компонента с большей парциальной теплотой испарения; если на фазовых диаграммах давление — состав (температура — состав) имеется минимум (максимум), то при повышении температуры в азеотропе увеличивается мольная доля компонента с меньшей парциальной теплотой испарения. Напомним, что для азеотропа выполняется условие

$$X_{2\beta} = X_{2\alpha}. \quad (11.32)$$

Для определенности предположим, что α — жидкая фаза, а β — газовая. Выясним поведение величины $X_{2\alpha}$ (или $X_{2\beta}$) с изменением температуры в условиях азеотропа. Для этого рассмотрим величину $(\partial X_{2\alpha}/\partial T)_{аз}$, где индекс “аз” означает “азеотроп”. Если из первого уравнения системы (10.35) выразить величину dP и подставить во второе, то с учетом равенства (11.32) и

$$dX_2 = dX_{2\beta}$$

получаем

$$\frac{\Delta \bar{V}_1 \Delta \bar{H}_2 - \Delta \bar{V}_2 \Delta \bar{H}_1}{T \Delta \bar{V}_1} dT = dX_{2\alpha} \left(\frac{\partial^2 \bar{G}_\beta}{\partial X_{2\beta}^2} - \frac{\partial^2 \bar{G}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}^2} \right) \left[1 - X_{2\alpha} \left(1 - \frac{\Delta \bar{V}_2}{\Delta \bar{V}_1} \right) \right].$$

Считая газы идеальными и пренебрегая мольными объемами жидкостей, имеем

$$\left(\frac{\partial X_{2\alpha}}{\partial T} \right)_{аз} = \frac{\Delta \bar{H}_2 - \Delta \bar{H}_1}{T \left(\frac{\partial^2 \bar{G}_\beta}{\partial X_{2\beta}^2} - \frac{\partial^2 \bar{G}_\alpha}{\partial X_{2\alpha}^2} \right)}. \quad (11.33)$$

Из уравнения (11.33) видно, что знак величины $(\partial X_{2\alpha}/\partial T)_{аз}$ зависит от соотношения величин $\Delta \bar{H}_2$ и $\Delta \bar{H}_1$, с одной стороны, и $\partial^2 \bar{G}_\beta / \partial X_{2\beta}^2$ и $\partial^2 \bar{G}_\alpha / \partial X_{2\alpha}^2$ — с другой. Рассмотрим соотношение между последними величинами с помощью уравнения (10.41). Легко убедиться в том, что в случае идеальной паровой фазы уравнение (10.41) будет иметь вид

$$\left(\frac{\partial X_{2\beta}}{\partial X_{2\alpha}} \right)_T = \frac{\partial^2 \bar{G}_\alpha / \partial X_{2\alpha}^2}{\partial^2 \bar{G}_\beta / \partial X_{2\beta}^2}.$$

Это уравнение описывает зависимость $X_{2\beta}$ от $X_{2\alpha}$. Применительно к рассматриваемому случаю эти зависимости могут быть двух типов в соответствии с рис. 11.1,е и 11.1,и. На рис. 11.1,е в точке $X_{2\beta} = X_{2\alpha}$ производная $(\partial X_{2\beta}/\partial X_{2\alpha})_T$ меньше единицы. Это означает, что при $X_2 = 0$ производная $(\partial X_{2\beta}/\partial X_{2\alpha})_T > 1$ и, следовательно, кривая пара вблизи $X_2 = 0$ расположена правее кривой жидкости. Это возможно только тогда, когда на кривой давление — состав имеется максимум (рис. 11.1,з). Итак, на рис. 11.1,е азеотропный состав характеризуется соотношением $\partial^2 \bar{G}_\beta / \partial X_{2\beta}^2 > \partial^2 \bar{G}_\alpha / \partial X_{2\alpha}^2$.

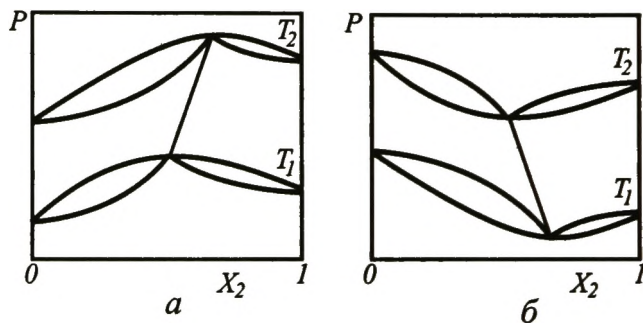


Рис. 11.5. Диаграммы, иллюстрирующие второе правило Вревского

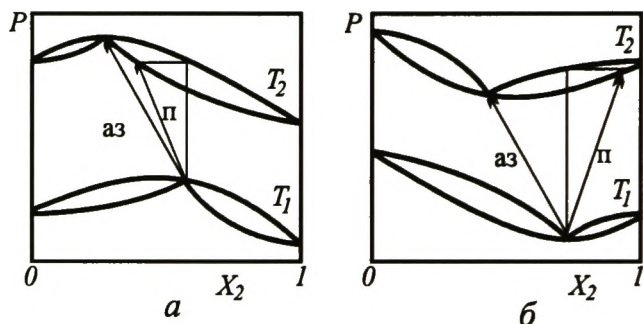


Рис. 11.6. Диаграммы, иллюстрирующие третье правило Вревского

Обратившись к уравнению (11.33), видим, что $(\partial X_{2\alpha} / \partial T)_{\text{аз}} > 0$, если $\Delta \bar{H}_2 > \Delta \bar{H}_1$. Следовательно, с ростом температуры величина $X_{2\alpha}$ будет расти, и смещение азеотропа будет иметь вид, показанный на рис. 11.5,а. Существование минимума на кривых давление — состав приведет нас к противоположному выводу (рис. 11.5,б).

Аналогичным образом можно рассмотреть и остальные случаи, относящиеся ко второму правилу Вревского.

Третье правило Вревского гласит, что если на фазовых диаграммах давление пара — состав (температура — состав) имеется максимум (минимум), то при изменении температуры изначально азеотропного раствора состав пара и состав азеотропа меняются в одном направлении; если на фазовых диаграммах давление пара — состав (температура — состав) имеется минимум (максимум), то при изменении температуры изначально азеотропного раствора состав пара и состав азеотропа меняются в противоположном направлении. Эти положения проиллюстрированы рис. 11.6.

Для анализа этих утверждений рассмотрим величины $(\partial X_{2\alpha}/\partial T)_{\text{аз}}$ — выражение (11.33) и $(\partial X_{2\beta}/\partial T)_{X_{2\alpha}}$ — выражение (10.39). Поделив их друг на друга, находим

$$(\partial X_{2\alpha}/\partial T)_{\text{аз}} / (\partial X_{2\beta}/\partial T)_{X_{2\alpha}} = \frac{\partial^2 \bar{G}_{\beta} / \partial X_{2\beta}^2}{\frac{\partial^2 \bar{G}_{\beta}}{\partial X_{2\beta}^2} - \frac{\partial^2 \bar{G}_{\alpha}}{\partial X_{2\alpha}^2}}. \quad (11.34)$$

Знак выражения (11.34) определяется знаком знаменателя. Ранее было показано, что если на кривой давление пара — состав имеется максимум, знаменатель положителен и, следовательно, составы пара и азеотропа будут изменяться в одном направлении. Для кривых с минимумом это изменение будет носить противоположный характер.

Необходимо отметить, что в условиях, близких к критическим, правила Вревского могут нарушаться.

11.8. Равновесие жидкая смесь — кристалл. Уравнение Шредера

Рассмотрим ситуацию, когда в жидком состоянии два компонента смешиваются при любых соотношениях, а в твердом состоянии они не образуют раствора и при кристаллизации выпадают в отдельные фазы. В качестве простейшего примера рассмотрим смесь *o*-ксилола с $T_{\text{пл}} \approx 245,5$ К и *m*-ксилола с $T_{\text{пл}} \approx 225$ К и ответим на вопрос, при каких температурах будет замерзать смесь этих веществ. Самый простой ответ — при промежуточных. Однако эта смесь может замерзать и при $T = 212$ К, т. е. при температуре более низкой, чем температуры плавления обоих компонентов.

Для объяснения этого явления обратимся к термодинамическому анализу и выведем уравнение кривой плавления смеси как функции состава: $T_{\text{пл}} = T_{\text{пл}}(X_2)$. В состоянии плавления система состоит из двух фаз: жидкой и твердой. Жидкая фаза содержит оба компонента. Твердая фаза состоит только из одного вещества.

В общем случае в состоянии плавления система имеет две степени свободы, например T и P . В эксперименте двухфазные системы часто исследуют при постоянном давлении. В этих условиях число степеней свободы будет равно единице. Это означает, что при равновесии состав жидкой фазы однозначно определяется температурой.

Перейдем к выводу уравнения для кривой равновесия. С этой целью рассмотрим сначала первый компонент. Для него выполняется соотношение

$$\mu_{1ТВ} = \mu_{1ж}$$

и

$$\mu_{1ТВ}^* = \mu_{1ж}^* + RT \ln a_{1ж}. \quad (11.35)$$

Это уравнение запишем так:

$$\ln a_{1ж} = -(\mu_{1ж}^* - \mu_{1ТВ}^*)/RT. \quad (11.36)$$

Дифференцируя обе части (11.36) по температуре при постоянном давлении, получаем

$$\partial \ln a_{1ж} / \partial T = \Delta \bar{H}_1^*(T) / RT^2, \quad (11.37)$$

где $\Delta \bar{H}_1^*(T)$ — стандартная теплота плавления первого компонента.

Уравнение (11.37) называется **уравнением Шредера**. Если жидкая смесь идеальна, то

$$a_{1ж} = X_{1ж},$$

уравнение (11.37) будет иметь вид

$$\partial \ln X_{1ж} / \partial T = \Delta \bar{H}_1^*(T) / RT^2. \quad (11.38)$$

Можно вывести уравнение Шредера и несколько иначе. Продифференцируем уравнение (11.35) для случая идеальной системы. Получим (индекс “1” опущен)

$$d\mu_{ТВ}^* = d\mu_{ж}^* + d(RT \ln X_{ж}).$$

Отсюда

$$-\bar{S}_{ТВ}^* = -\bar{S}_{ж}^* + R \ln X_{ж} dT + RT d \ln X_{ж}$$

и

$$d \ln X_{ж} / dT = [\bar{S}_{ж}^*(T) - \bar{S}_{ТВ}^*(T) - R \ln X_{ж}] / RT, \quad (11.39)$$

где $\bar{S}_{ж}^*(T)$ и $\bar{S}_{ТВ}^*(T)$ берутся для чистых веществ.

Сравнивая (11.39) и (11.38), получаем

$$\Delta \bar{H}^*(T) = T \Delta \bar{S}^*(T) - RT \ln X_{ж}.$$

Из последней формулы следует, что

$$\Delta \bar{H}^*(T) \neq T \Delta \bar{S}^*(T),$$

если $X_{\text{ж}} \neq 1$. Это не удивительно, так как равенство

$$\Delta \bar{H}^*(T) = T \Delta \bar{S}^*(T)$$

может выполняться для чистых компонентов только в одной точке — в точке плавления. Следовательно, изменение парциальной мольной энтропии при переходе вещества из одной фазы в другую определяется выражением

$$\Delta \bar{S}^*(T) = \bar{S}_{\text{ж}}^*(T) - \bar{S}_{\text{тв}}^*(T) - R \ln X_{\text{ж}}.$$

Появление члена $-R \ln X_{\text{ж}}$ связано с энтропийным фактором, он отражает возможность реализации структуры раствора многими способами, поскольку $X_{\text{ж}}$ теперь меньше единицы.

Вернемся к рассмотрению уравнения (11.38). Если предположить, что величина $\Delta \bar{H}^*(T)$ слабо зависит от температуры, то уравнение (11.38) можно легко проинтегрировать. Получим

$$\ln X_{1\text{ж}} = -\frac{\Delta \bar{H}_1^*(T)}{R} (1/T - 1/T_{1\text{пл}}). \quad (11.40)$$

Аналогичным образом можно получить уравнение, устанавливающее зависимость температуры плавления системы от мольной доли второго компонента:

$$\ln X_{2\text{ж}} = -\frac{\Delta \bar{H}_2^*(T)}{R} (1/T - 1/T_{2\text{пл}}). \quad (11.41)$$

Разрешая (11.40) и (11.41) относительно T в предположении, что энтальпии переходов слабо зависят от температуры, находим

$$T_1(X_{1\text{ж}}) = \frac{T_{1\text{пл}} \Delta \bar{H}_1^*(T)}{\Delta \bar{H}_1^* - RT_{1\text{пл}} \ln X_{1\text{ж}}}, \quad (11.42)$$

$$T_2(X_{2\text{ж}}) = \frac{T_{2\text{пл}} \Delta \bar{H}_2^*(T)}{\Delta \bar{H}_2^* - RT_{2\text{пл}} \ln X_{2\text{ж}}}.$$

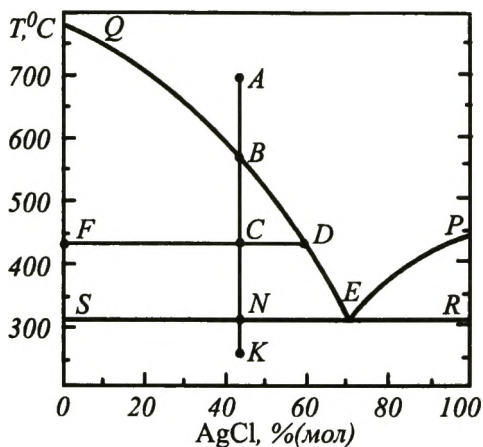


Рис. 11.7. Диаграмма плавкости системы KCl—AgCl

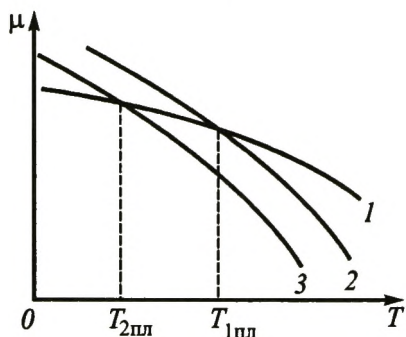


Рис. 11.8. Зависимости химического потенциала от температуры:

1 — твердое вещество; 2 — жидкость; 3 — жидкость с добавкой

Кривые, соответствующие уравнениям (11.42), изображены на рис. 11.7 ($QBDE$ и EP соответственно). Эти кривые описывают сосуществование жидкой и твердой фаз. Кривые, описывающие сосуществование жидкой и твердой фаз, называются **кривыми плавления**, или **кривыми ликвидуса**.

Из рис. 11.7 видно, что введение добавки в чистые компоненты понижает температуру плавления. Это происходит по следующей причине. Известно, что жидкие тела при понижении температуры замерзают, т.е. при температуре, превышающей температуру плавления, химический потенциал жидкой фазы $\mu_{\text{ж}}$ меньше химического потенциала твердой фазы $\mu_{\text{ТВ}}$. Ниже точки плавления ситуация обратная. Кривые $\mu_{\text{ТВ}}$ и $\mu_{\text{ж}}$ в зависимости от температуры имеют отрицательный наклон, так как $dG/dT = -S$, а энтропия вещества всегда положительна. Кривая $\mu_{\text{ж}}$ имеет больший наклон по абсолютному значению, так как $S_{\text{ж}} > S_{\text{ТВ}}$. Зависимости $\mu_{\text{ТВ}}$ и $\mu_{\text{ж}}$ схематически изображены на рис. 11.8.

Если в жидкость введена добавка, то $\mu_{\text{ж}}$ уменьшается в силу соотношения $\mu_{\text{ж}} = \mu_{\text{ж}}^* + RT \ln X_{\text{ж}}$, в то время как величина $\mu_{\text{ТВ}}$ не

меняется. Это приводит к смещению кривой $\mu_{\text{ж}}(T)$ влево и к понижению температуры плавления.

Вернемся к рис. 11.7. Из него видно, что существует точка E пересечения кривых $T_1(X_2)$ и $T_2(X_2)$. Она называется **эвтектической**. В этой точке сосуществуют три фазы: жидкая эвтектического состава и две твердые (чистые вещества). Соответственно $X_{\text{эвт}}$ и $T_{\text{эвт}}$ — состав и температура эвтектики. Термин "эвтектика" в переводе с греческого означает "легкоплавящийся". Прямая $T(X_2) = T_{\text{эвт}}$ называется **прямой солидуса**. Ниже этой прямой система всегда находится в твердом состоянии. Диаграмма, представленная на рис. 11.7, носит название **диаграммы плавкости**.

Перейдем к обсуждению свойств системы с диаграммой плавкости, изображенной на рис. 11.7. Если фигуративная точка расположена над кривыми ликвидуса, то система находится в жидком состоянии. В соответствии с правилом фаз, у нее три независимые степени свободы, например P , T и X_2 . Ниже прямой солидуса система находится в твердом состоянии: это механическая смесь твердых кристаллов двух чистых веществ. В этом состоянии (точка K) у системы две степени свободы, так как в отличие от жидкого (точка A) состояния система двухфазна.

Рассмотрим медленное охлаждение системы, которая находилась сначала в состоянии, изображаемом точкой A . При охлаждении системы изображающая точка движется сначала вертикально вниз до пересечения с кривой ликвидуса — точка B . В состоянии, изображаемом точкой B , начинают выпадать кристаллы первого вещества, а раствор насыщен первым компонентом. Дальнейшее охлаждение, например переход в точку C , происходит в двухфазной области. Поэтому точка C не отражает реального состояния системы и соответствует двум фигуративным точкам, возникающим при проведении ноды: точка D (жидкая фаза) и точка F (твердая фаза). Фигуративная точка, характеризующая жидкую фазу, движется вдоль кривой ликвидуса, а фигуративная точка твердой фазы (чистый первый компонент) — вниз вдоль оси ординат. Состав жидкой фазы соответствует абсциссе $X_2(D)$. Фактически кривые ликвидуса описывают растворимость обоих компонентов друг в друге в зависимости от температуры. Например, растворимость первого компонента (S_1) во втором при температуре, соответствующей точке C на рис. 11.7, равна

$$S_1 = 1 - X_2(D).$$

Воспользовавшись правилом рычага, можно рассчитать относительное количество каждой из фаз для смесей, фигуративные

точки которых находятся внутри двухфазных областей. Например, для системы рис. 11.7 в точке C :

$$\frac{n_{\text{ж}}}{n_{\text{тв}}} = \frac{FC}{CD} = \frac{X_2(C)}{X_2(D) - X_2(C)}.$$

При дальнейшем охлаждении системы до $T = T_{\text{эвт}}$ (точка N) смесь распадается на три фазы: два чистых механически смешанных твердых компонента и эвтектическая жидкая смесь, состав которой определяется положением точки E . Эвтектическая смесь имеет одну степень свободы. Заметим, что в любой точке на прямой солидуса система состоит из трех фаз: двух твердых, соответствующих чистым компонентам, и одной жидкой эвтектического состава.

Если теперь в обратном процессе, приготовив из исходных веществ эвтектический состав, нагреть его, то состав расплавится при более низкой температуре, чем температуры исходных веществ. Возникает вопрос, откуда кристаллы “знают”, находятся ли они в смеси или взяты в виде чистых веществ. Это можно объяснить, например, тем, что мелкие кристаллы обладают очень развитой поверхностью. На поверхности кристаллов всегда имеют место флуктуации, когда возникают мельчайшие капли расплавленного вещества. Если кристаллы различных веществ находятся в соприкосновении друг с другом, эти мельчайшие капли сливаются и образуют расплав. Если температура равна или выше $T_{\text{эвт}}$, то возникшая флуктуация не исчезает, и начинается образование расплава. Расплав из микроскопических зародышей распространяется на весь образец за счет выигрыша энергии Гиббса при смешении.

В заключение этого раздела упомянем о некоторых качественных соображениях по поводу растворимости, которые могут представлять практический интерес. Из рассмотрения уравнений (11.40) и (11.41) следует, что

в ряду веществ с равными или близкими теплотами плавления (температурами) растворимость в одном и том же растворителе тем выше, чем ниже температура плавления.

11.9. Криоскопия

Явление понижения температуры плавления раствора по сравнению с чистым растворителем применяется в методе, носящем наименование **криоскопии**. Криоскопический метод часто используют для определения молекулярных масс растворенных соединений. Сначала установим связь между понижением температуры плавления раствора и его концентрацией.

Уравнение (11.38) выполняется тем лучше, чем более разбавлен раствор, т. е. чем ближе он к идеальной системе. Если значение X_1 близко к единице, то можно записать

$$\ln X_1 = \ln(1 - X_2) \approx -X_2. \quad (11.43)$$

Подставляя (11.43) в (11.38), находим

$$-dX_2/dT = \Delta \bar{H}_{\text{пл}}^*(T)/RT^2.$$

При малых значениях X_2 можно принять, что $T \approx T_{\text{пл}}$ и $\Delta \bar{H}_{\text{пл}}^*(T) \approx \Delta \bar{H}_{\text{пл}}^*(T_{\text{пл}}) = \Delta \bar{H}_{\text{пл}}^*$. Тогда

$$dT/dX_2 = -\frac{RT_{\text{пл}}^2}{\Delta \bar{H}_{\text{пл}}^*}. \quad (11.44)$$

Переходя в (11.44) к конечным разностям, получаем

$$\Delta T = -\frac{RT_{\text{пл}}^2}{\Delta \bar{H}_{\text{пл}}^*} X_2. \quad (11.45)$$

Последняя формула определяет понижение температуры плавления в зависимости от мольной доли добавленного компонента. Переходя от мольной доли к моляльности, для понижения температуры плавления находим

$$|\Delta T| = -\frac{RT_{\text{пл}}^2}{\Delta \bar{H}_{\text{пл}}^*} Mm = -Km, \quad (11.46)$$

где m — моляльность; M — молекулярная масса молекул растворителя в кг/моль; K — криоскопическая постоянная, равная

$$K = RT_{\text{пл}}^2 M / \bar{H}_{\text{пл}}^*.$$

Величина K равна 1,84 для воды и 40 для камфоры. Отметим, что криоскопические константы значительно превышают эбулиоскопические. Поэтому криоскопический метод чаще используют для определения молекулярных масс, чем эбулиоскопический.

11.10. Твердые растворы. Правила Гиббса—Розебума

До сих пор рассматривались системы, которые неограниченно смешиваются в жидкой фазе и совсем не смешиваются в твердой. В случае систем, неограниченно смешивающихся в твердой и жид-

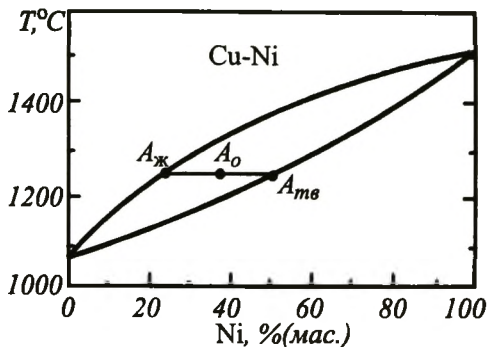


Рис. 11.9. Диаграмма плавкости системы Cu—Ni

кой фазе, диаграмма состояний имеет вид, аналогичный равновесию в системах жидкость — пар (см. рис. 11.2). Примером такой фазовой диаграммы может служить диаграмма равновесия жидкость — твердое (диаграмма плавкости), изображенная на рис. 11.9. Отношение количеств твердой и жидкой фаз и в этом случае определяется правилом рычага, например, для ситуации, изображенной на рис. 11.9:

$$\frac{n_{\text{ж}}}{n_{\text{тв}}} = \frac{|A_0 A_{\text{тв}}|}{|A_{\text{ж}} A_0|}.$$

Из рисунка видно, что если состав расплава не совпадает с составом твердой фазы, то можно производить разделение смеси путем последовательного расплавления и отделения твердых и жидких частей системы.

Вид фазовых диаграмм с неограниченно смешивающимися твердыми компонентами в жидкой и твердой фазах полностью аналогичен виду диаграмм, описывающих равновесие жидкость—пар. Термодинамическое описание систем жидкость — твердое совпадает с описанием систем жидкость — пар. Аналогично правилам Гиббса—Коновалова формулируются правила Гиббса—Розебума для описания равновесий в системах твердый раствор—жидкий раствор.

Первое правило Гиббса—Розебума гласит: **жидкий раствор обогащен по сравнению с твердым раствором тем компонентом, прибавление которого к системе понижает температуру плавления.**

Второе правило Гиббса—Розебума: **в точках максимума или минимума на кривых диаграмм плавкости состав твердой и жидкой фаз одинаков.**

Третье правило: **состав обеих фаз меняется в одну сторону при изобарическом изменении температуры или при изотермическом изменении давления.**

11.11. Примеры фазовых диаграмм

Для равновесия жидкость—пар наиболее характерными являются диаграммы, приведенные на рис. 11.1. В качестве примера системы с азеотропом на рис. 11.10 приведена диаграмма температура—состав для смеси этанол — тетрагидрохлорид углерода при давлении 1 бар.

Более сложным примером служит диаграмма температура—состав для системы фенол—вода, для которой при низких температурах происходит расслоение жидкости на две фазы, представляющих собой раствор фенола в воде и раствор воды в феноле (см. рис. 11.4).

Диаграммы, описывающие равновесие жидкость — твердое тело, в ряде случаев аналогичны диаграммам жидкость—пар с полным смешиванием в обеих фазах. Примером может служить диаграмма плавкости системы NaCl—AgCl , LiCl—NaCl и Cu—Ni (см. рис. 11.9). Примером диаграммы, подчиняющейся уравнению Шредера, может служить диаграмма плавкости системы KCl—AgCl (см. рис. 11.7).

В общем случае диаграммы плавкости имеют более сложный вид. Например, в системе $\text{KNO}_3\text{—NaNO}_3$ наблюдается образование твердых растворов (рис. 11.11). Рассмотрим различные области этой диаграммы более подробно.

Рис. 11.10. Диаграмма состояния температура—состав для системы этанол—тетрагидрохлорид углерода при $P = 1$ бар

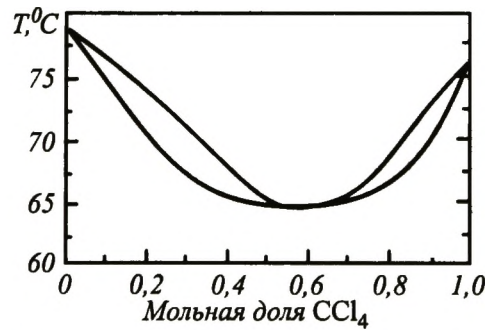
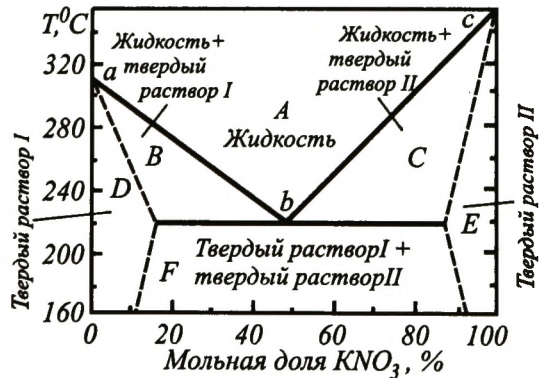


Рис. 11.11. Диаграмма плавкости системы $\text{KNO}_3\text{—NaNO}_3$ при $P = 1$ бар



Область *A*, ограниченная снизу линиями ликвидуса *abc*, представляет собой жидкую смесь обоих компонентов. Область *B* — смесь жидкости и твердого раствора KNO_3 в NaNO_3 . Состав фаз определяется положением ноды, проведенной от одной границы до другой. Область *C* аналогична области *B*. В ней присутствуют две фазы, одна из которых — жидкая смесь обоих веществ, вторая — твердый раствор NaNO_3 в KNO_3 . Области *D* и *E* представляют собой твердые растворы: область *D* — раствор небольшого количества KNO_3 в NaNO_3 как растворителе (твердый раствор *I*), а область *E* — раствор небольшого количества NaNO_3 в KNO_3 (твердый раствор *II*). В области *F* находится двухфазная механическая смесь обоих твердых растворов: KNO_3 в NaNO_3 и NaNO_3 в KNO_3 . В любой из областей состав и количество каждой из фаз находят с помощью нод.

Если два компонента при изменении их относительного состава могут образовывать новые химические соединения, то это характерным образом отражается на фазовых диаграммах. Примерами являются диаграммы плавкости систем $\text{H}_2\text{O}-\text{FeCl}_3$ (рис. 11.12) и диаграмма $\text{Al}-\text{Mg}$ (рис. 11.13).

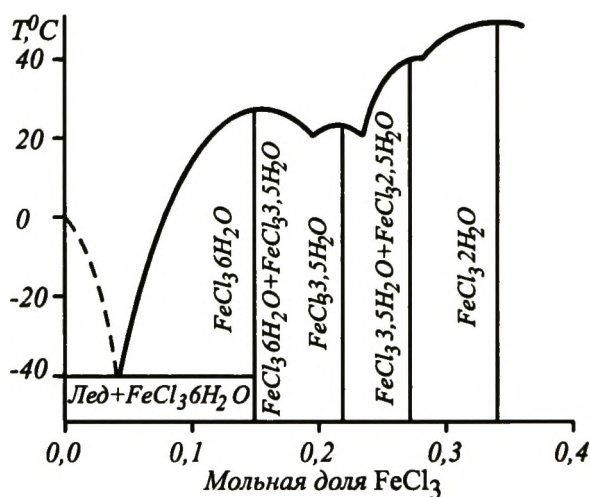


Рис. 11.12. Диаграмма плавкости системы $\text{H}_2\text{O}-\text{FeCl}_3$ при $P = 1$ бар

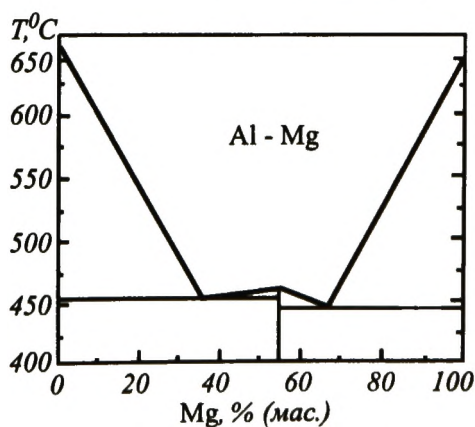
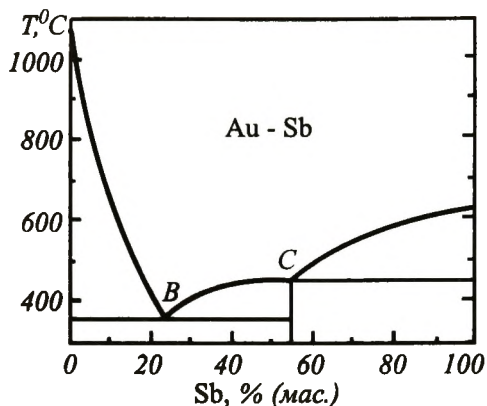


Рис. 11.13. Диаграмма плавкости системы $\text{Al}-\text{Mg}$ при $P = 1$ бар

Рис. 11.14. Диаграмма плавкости системы Au—Sb при $P = 1$ бар



Максимумы, наблюдаемые на диаграмме, соответствуют образованию устойчивых химических соединений. В точках максимумов, как это следует из второго правила Гиббса—Розебума, состав жидкой и твердой фаз совпадает. Эти точки, в которых температура плавления максимальна, называются **дистектиками** (что означает “трудноплавящийся”). О смесях, состав которых в жидкой и в твердой фазах одинаков вследствие образования новых химических соединений, говорят, что они плавятся **конгруэнтно**. (“Конгруэнтный” означает “совпадающий”).

В некоторых случаях образующиеся соединения начинают распадаться, еще не достигнув экстремальной точки. Такова, например, система Au—Sb (рис. 11.14). При этом на кривых фазового равновесия наблюдаются изломы. В этих случаях устойчивых соединений не образуется. Точка *C* на этом рисунке называется **перитектической** (переходной). В этой точке, как и на всей кривой *BC*, состав жидкости не совпадает с составом твердой фазы, и процесс плавления является **инконгруэнтным**. Точка дистектики не достигается.

11.12. Регулярные растворы

В настоящее время создана относительно последовательная термодинамическая теория свойств регулярных растворов.

Термодинамическое описание поведения регулярных растворов обычно основывается на квазикристаллической модели жидкости, в которой предполагается, что каждая молекула находится в одном из узлов квазикристаллической решетки. В случае двухкомпонентного раствора в каждом узле этой решетки можно с вероятностью X_1 обнаружить молекулы первого типа, с вероятностью X_2 — молекулы второго типа. Каждая молекула в растворе обычно окружена несколькими (Z) соседями. Поэтому любая молекула с вероятностью X_1 будет иметь в качестве соседа молекулы первого типа, а с вероятностью X_2 — молекулы второго типа. Будем предполагать, что взаимодействие молекул в растворе ограничивается только взаимодействием с ближайшими соседями, а с остальными молекулами оно равно нулю.

Взаимодействие двух молекул первого типа будем характеризовать энергией α_{11} ; двух молекул первого и второго типов — энергией α_{12} ; двух молекул второго типа — энергией α_{22} . Полная энергия взаимодействия молекул в одном моле раствора $\bar{U}_{вз}$

$$\bar{U}_{вз} = (N_A/2)Z(\alpha_{11}X_1X_1 + 2\alpha_{12}X_1X_2 + \alpha_{22}X_2X_2).$$

Величину α_{12} можно представить в виде

$$\alpha_{12} = (\alpha_{11} + \alpha_{22})/2 + \Delta\alpha.$$

Тогда для $\bar{U}_{вз}$ получим

$$\bar{U}_{вз} = (N_A/2)Z(\alpha_{11}X_1 + 2\Delta\alpha X_1X_2 + \alpha_{22}X_2).$$

Энергия взаимодействия в исходных чистых веществах до смешения равна

$$\bar{U}_{вз}^0 = (N_A/2)Z(\alpha_{11}X_1 + \alpha_{22}X_2).$$

Следовательно, внутренняя энергия смешения равна

$$\bar{U}^M = \bar{U}_{вз} - \bar{U}_{вз}^0 = N_A Z \Delta\alpha X_1 X_2 = A X_1 X_2,$$

где

$$A = N_A Z \Delta\alpha.$$

Так как для регулярных растворов изменения объема при смешении не происходит, по определению можно записать

$$\bar{U}^M = \bar{H}^M.$$

Итак,

$$\bar{H}^M = N_A Z \Delta\alpha X_1 X_2 = A X_1 X_2.$$

Поскольку для идеального раствора $\bar{H}^M = 0$, избыточная энтальпия определяется уравнением

$$\bar{H}^E = A X_1 X_2 = A X_2 (1 - X_2).$$

Следовательно, измеряя \bar{H}^E , можно определить величину A . Например, в соответствии с последним выражением значение \bar{H}^E максимально при $X_2 = 1/2$ и равно

$$\bar{H}_{\max}^E = \frac{1}{4} A.$$

Зависимость \bar{H}^E от состава для системы бензол — CCl_4 приведена на рис. 11.15. Кривая этой зависимости представляет собой параболу с максимумом при $X_2 = 0,5$.

Видно, что абсолютные значения \bar{H}^E невелики. Обычно значения \bar{H}^E гораздо меньше энергий химических связей.

Так как для регулярного раствора $\bar{S}^E = 0$, то

$$\bar{G}^E = \bar{H}^E = A X_1 X_2 = A X_2 (1 - X_2).$$

Рис. 11.15. Зависимость избыточной энтальпии смешения от состава для системы бензол—CCl₄

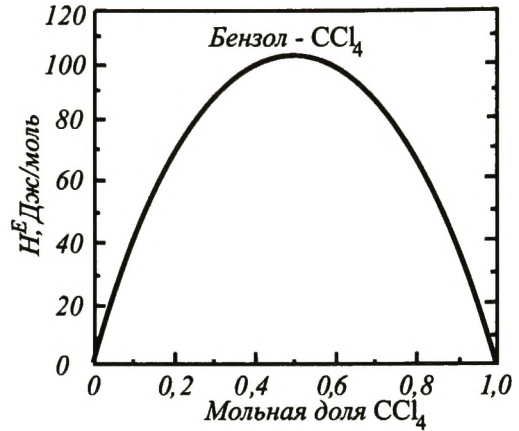
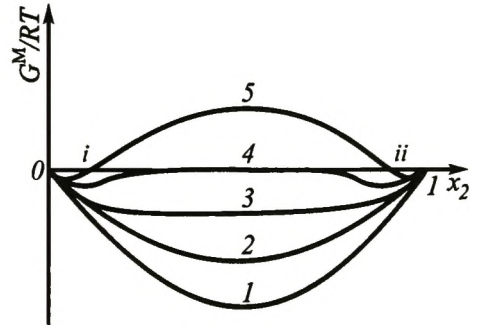


Рис. 11.16. Зависимость энергии смешения Гиббса от состава при различных значениях параметра F :

1 — 2; 2 — 0; 3 — 2; 4 — 2,7726; 5 — 5



Зная \bar{G}^E , легко найти \bar{G}_1^E и \bar{G}_2^E .

$$\bar{G}_1^E = AX_2^2, \quad \bar{G}_2^E = AX_1^2. \quad (11.47)$$

Для активности и коэффициентов активности обоих компонентов справедливы выражения

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= (A/RT)X_2^2 = FX_2^2, & \ln \gamma_2 &= (A/RT)X_1^2 = FX_1^2, \\ \gamma_1 &= \exp(FX_2^2), & \gamma_2 &= \exp(FX_1^2), \\ a_1 &= X_1 \exp(FX_2^2), & a_2 &= X_2 \exp(FX_1^2), \end{aligned} \quad (11.48)$$

где

$$F = A/RT = 4\bar{H}_{\text{макс}}^E/RT.$$

Представляет интерес проанализировать зависимость величины \bar{G}^M от параметра F , определяющего энергию взаимодействия с соседними молекулами.

На рис. 11.16 показана зависимость величины \bar{G}^M/RT от X_2 при различных значениях параметра F . Значение \bar{G}^M/RT рассчитывали по формуле

$$\bar{G}^M/RT = X_1 \ln a_1 + X_2 \ln a_2 = (1-X_2) \ln(1-X_2) + X_2 \ln X_2 + FX_2(1-X_2). \quad (11.49)$$

Из рис. 11.16 видно, что величина $\bar{G}^M \leq 0$, если параметр F меньше некоторого критического значения $F_{\text{кр}}$. Если $F > F_{\text{кр}}$, то в некотором интервале значений X_2

вблизи 0,5 величина \bar{G}^M становится положительной. Это означает, что компоненты не будут смешиваться и раствор расслаивается. Например, из вида кривой 5 следует, что для этой ситуации расслаивание наблюдается в интервале от i до ii .

Так как величина \bar{G}^M имеет максимум при $X_2 = 0,5$, значение F_M легко найти из уравнения

$$\bar{G}^M(X_2 = 0,5) = 0.$$

Используя (11.49), получаем

$$F_M = -4 \ln(0,5) = 2,7726.$$

Следует отметить, что жидкие смеси устойчивы не при любых значениях $F < F_M$, что видно и из рис. 11.16. Применяя условие (10.14) к (11.49), легко показать, что смеси будут устойчивы лишь при $F \leq 2 = F_{кр}$. Если значение F попадает в интервал между 2 и 2,7726, то могут наблюдаться метастабильные состояния: несмотря на отрицательную энергию смешения Гиббса, смесь при некоторых составах будет расслаиваться.

Найдем условия, накладываемые на параметр взаимодействия A условием регулярности раствора $\bar{S}^E = 0$. С этой целью найдем \bar{S}^E , исходя из величины \bar{G}^E :

$$\bar{S}^E = -(\partial \bar{G}^E / \partial T)_P = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_P X_1 X_2.$$

Следовательно, величина A не зависит от температуры, что, в свою очередь, означает, что теплота смешения регулярного раствора не зависит от температуры.

Перейдем к рассмотрению фазовых диаграмм регулярных растворов при $T = \text{const}$. Давление пара над раствором (кривая жидкости) определяется выражением

$$P = P_1^\circ(1 - X_2) \exp(FX_2^2) + P_2^\circ X_2 \exp[F(1 - X_2)^2].$$

Проанализируем это уравнение на наличие экстремумов (напомним, что экстремумы на диаграммах давление — состав свидетельствуют об образовании азеотропов):

$$\partial P / \partial X_2 = [2FX_2(1 - X_2) - 1]\{P_1^\circ \exp(FX_2^2) - P_2^\circ \exp[F(1 - X_2)^2]\}.$$

Первый множитель обращается в нуль, если

$$X = 1/2 \pm [1/4 - 1/2F]^{1/2}.$$

Видно, что реальные экстремумы могут существовать только при $F > 2$. Второй множитель обращается в нуль, если

$$X = 0,5[1 - 1/F \ln(P_1^\circ / P_2^\circ)].$$

Так как величина X меняется только в пределах от 0 до 1, то это накладывает определенные ограничения на величину F :

$$|F| \geq |\ln(P_1^\circ / P_2^\circ)|.$$

11.13. Атермальные растворы

Атермальные растворы обычно характеризуются малыми значениями \bar{H}^E , которые в пределе можно положить равными нулю. Такое поведение часто характерно для растворов полимерных молекул в низкомолекулярных растворителях. В этих растворах давление пара растворителя очень сильно отклоняется от закона Рауля

даже при очень малых мольных долях полимера ($\sim 0,001$). Это связано с тем, что полимерная молекула не представляет собой жесткого образования, а благодаря подвижности ее сегментов может занимать разнообразные положения в растворе, что означает возрастание эффективной мольной доли растворенного вещества.

Рассмотрим энтропию раствора полимера на очень простом примере. Для этого рассчитаем число способов, которыми можно разместить гибкие полимерные молекулы в растворе в рамках квазикристаллической модели, в которой каждый мономерный сегмент полимерной молекулы и каждая молекула растворителя могут занимать только один из узлов квазикристаллической решетки. Для простоты предположим, что все полимерные молекулы имеют одну и ту же молекулярную массу и, следовательно, содержат одинаковое число мономерных единиц, которое обозначим через r .

Рассчитаем число способов, которым можно разместить k -ю молекулу полимера, если в растворе уже присутствует $(k-1)$ молекула. Ясно, что $(k-1)$ молекула занимает $(k-1)r$ узлов. Для удобства расчета будем рассматривать раствор с постоянным числом узлов, равным N_A , где N_A — число Авогадро. Таким образом, первый (концевой) сегмент k -й полимерной молекулы можно разместить в растворе $[N_A - (k-1)r]$ способами. Следующий сегмент можно будет разместить Z способами (Z — координационное число), но часть мест может случайно оказаться занятыми сегментами полимерных молекул, введенных в раствор ранее. Доля этих случайно занятых полимерными молекулами узлов будет представлять собой отношение занятых полимерными молекулами мест к общему числу узлов. Так как количество занятых узлов после введения первого сегмента k -й молекулы составляет $(k-1)r + 1$, то доля свободных мест равна $[N_A - (k-1)r - 1]/N_A$. Таким образом, число возможных размещений первых двух сегментов полимерной молекулы будет составлять $[N_A - (k-1)r]Z[N_A - (k-1)r - 1]/N_A$. Для третьего сегмента число возможных размещений составляет $(Z-1)[N_A - (k-1)r - 2]/N_A$, где множитель $(Z-1)$ (вместо Z) учитывает, что одно место в координационной сфере уже занято предыдущим сегментом, а множитель $[N_A - (k-1)r - 2]/N_A$ учитывает долю свободных мест в растворе. Продолжая аналогичным образом, получаем, что число размещений (Ω_k) k -й полимерной молекулы равно

$$\begin{aligned} \Omega_k &= \frac{1}{\sigma} [N_A - (k-1)r] Z \frac{N_A - (k-1)r - 1}{N_A} (Z-1) \frac{N_A - (k-1)r - 2}{N_A} \dots \\ &\dots (Z-1) \frac{N_A - (k-1)r - (r-1)}{N_A} = \frac{Z(Z-1)^{r-2} [N_A - (k-1)r]!}{\sigma N_A^{r-1} [N_A - kr]!}, \end{aligned}$$

где σ — число симметрии, равное 1 или 2, так как полимерные молекулы с последовательным соединением мономерных звеньев не могут обладать высокой симметрией. Общее число размещений Ω всех полимерных молекул, число которых обозначим через N_p , равно

$$\begin{aligned} \Omega &= \frac{1}{N_p!} \prod_{k=1}^{N_p} \Omega_k = \\ &= \frac{1}{N_p!} \left[\frac{Z(Z-1)^{r-2}}{\sigma N_A^{r-1}} \right]^{N_p} \frac{N_A! (N_A - r)! (N_A - 2r)! \dots [N_A - r(N_p - 1)]!}{(N_A - r)! (N_A - 2r)! \dots [N_A - r(N_p - 1)]! (N_A - rN_p)!} = \\ &= \frac{1}{N_p!} \left[\frac{Z(Z-1)^{r-2}}{\sigma N_A^{r-1}} \right]^{N_p} \frac{N_A!}{(N_A - rN_p)!}. \end{aligned}$$

Учитывая, что

$$N_A - N_P r = N_S,$$

где N_S — число молекул растворителя, можно записать

$$\Omega = \frac{1}{N_P!} \left[\frac{Z(Z-1)^{r-2}}{\sigma N_A^{r-1}} \right]^{N_P} \frac{N_S!}{N_S!}.$$

Переходя к энтропии, находим

$$S = k \ln \Omega = -k(N_P \ln \varphi_P + N_S \ln \varphi_S) - kN_P \psi,$$

где

$$\varphi_P = rN_P / (N_S + rN_P), \quad \varphi_S = N_S / (N_S + rN_P),$$

$$\psi = \ln[\sigma/(2r)] - (r-2)\ln(Z-1) + r-1.$$

Величины φ_P и φ_S имеют простой физический смысл — это объемные доли веществ, присутствующих в растворе, в предположении, что отдельные сегменты полимерной молекулы и молекулы растворителя имеют один и тот же объем. Следует заметить, что рассчитанная величина энтропии относится не к одному молю раствора, а к его доли, равной $(N_S + N_P)/(N_S + rN_P)$. Следовательно, мольная энтропия раствора будет равна

$$\begin{aligned} \bar{S} &= S(N_S + N_P r) / (N_S + N_P) = \\ &= -R \left[\frac{N_P}{N_S + N_P} \ln \varphi_P + \frac{N_S}{N_S + N_P} \ln \varphi_S \right] - R \frac{N_P}{N_S + N_P} \psi. \end{aligned} \quad (11.50)$$

Найдем теперь энтропию смешения. В случае чистого растворителя $N_P = 0$ и $N_S = N_A$. Используя формулу (11.50) для этой ситуации, находим, что мольная энтропия растворителя \bar{S}_S° равна

$$\bar{S}_S^\circ = 0.$$

В случае чистого полимера $N_S = 0$ и $N_P = N_A/r$. Снова используя формулу (11.50) для мольной энтропии чистого полимера \bar{S}_P° , находим

$$\bar{S}_P^\circ = -R\psi.$$

В итоге для мольной энтропии смешения получаем

$$\bar{S}^M = \bar{S} - \frac{N_P}{N_S + N_P} \bar{S}_P^\circ = -R[X_P \ln \varphi_P + X_S \ln \varphi_S],$$

где

$$X_P = N_P / (N_S + N_P), \quad X_S = N_S / (N_S + N_P).$$

Для избыточной энтропии находим

$$\bar{S}^E = -R[X_P \ln(\varphi_P/X_P) + X_S \ln(\varphi_S/X_S)].$$

Так как избыточная энтальпия равна нулю, для \bar{G}^E справедливо

$$\bar{G}^E = -T\bar{S}^E = RT[X_P \ln(\varphi_P/X_P) + X_S \ln(\varphi_S/X_S)].$$

Учитывая далее, что

$$\varphi_P = rX_P/[1 + (r - 1)X_P], \quad \varphi_S = (1 - X_P)/[1 + (r - 1)X_P],$$

формулу для \bar{G}^E можно преобразовать к виду

$$\bar{G}^E = RT\{X_P \ln r - \ln[1 + (r - 1)X_P]\}.$$

Из последнего равенства легко получить, например, выражение для коэффициентов активности молекул растворителя:

$$\ln \gamma_S = (r - 1)X_P/[1 + (r - 1)X_P].$$

Если значение X_P мало, например $X_P = 0,01$, и если значение r взять равным 101, то для величины $\ln \gamma_S$ найдем: $\ln \gamma_S = -0,192$. Давление паров растворителя в этом случае будет составлять примерно 81% от давления насыщенных паров над чистым растворителем, в то время как для идеального раствора это давление составляло бы 99%. Таким образом, в случае атермальных растворов даже при очень малой мольной доле добавки отклонения от закона Рауля могут быть очень велики.

11.14. Химические превращения в растворах

Рассмотрим химические процессы в растворах. Обратимся сначала к идеальным системам. Химический потенциал i -го растворенного вещества удобно определить в соответствии с (9.44):

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln X_i. \quad (11.51)$$

Пусть в системе протекает реакция

$$\sum_i \nu_i A_i = 0.$$

Константа равновесия для нее имеет вид

$$K_P = \exp(-\Delta_r G^\circ/RT),$$

где

$$\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^*$$

представляет собой стандартное изменение энергии Гиббса в реакции.

При рассмотрении химических реакций в растворах в качестве параметра, определяющего содержание i -го вещества в системе, обычно используют не мольную долю, а молярную концентрацию C_i (моль/л). В случае идеальных растворов все вещества, присутствующие в системе, имеют один и тот же мольный объем \bar{V} . Это означает, что в одном литре раствора находится V_0/\bar{V} моль вещества независимо от состава, где $V_0 = 1$ л. Если мольная доля i -го

вещества X_i , то количество этого вещества в одном литре, т. е. его концентрация, равно

$$c_i = X_i c_0 V_0 / \bar{V},$$

где $c_0 = 1$ моль/л.

Подставляя величину X_i из этой формулы в (11.51), найдем выражение для химического потенциала компонента в зависимости от его концентрации:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln(\bar{V}/V_0) + RT \ln(c_i/c_0) = \mu_i' + RT \ln(c_i/c_0), \quad (11.52)$$

где

$$\mu_i' = \mu_i^* + RT \ln(\bar{V}/V_0).$$

При записи выражений типа (11.52) величину c_0 часто опускают.

Величина $RT \ln(\bar{V}/V_0)$ представляет собой изменение энергии Гиббса в процессе разбавления одного моля вещества от чистого состояния, в котором оно занимает объем \bar{V} , до состояния с единичной концентрацией, в качестве которой в рассматриваемом случае используют $c_0 = 1$ моль/л. Величина $RT \ln(\bar{V}/V_0)$ может быть весьма значительной. Например, для воды при $T = T^\circ$ ее значение равно $-9959,2$ Дж/моль.

Константа равновесия K_c в растворах имеет вид

$$\begin{aligned} K_c &= \prod_i c_i^{v_i} = \exp\{-[\Delta_r G^\circ(T, P) + \Delta v RT \ln(\bar{V}/V_0)]/RT = \\ &= \exp[-\Delta_r G^\circ(T, c_0)/RT], \end{aligned}$$

где

$$\Delta_r G^\circ(T, c_0) = \sum_i v_i \mu_i^*(T, c_0).$$

Величину $\Delta_r G^\circ(T, c_0)$ можно рассчитать по разности энергий Гиббса для стандартных состояний с единичной концентрацией участвующих в реакции веществ.

Следует отметить, что в отличие от газовой фазы разность энергий Гельмгольца по стандартным состояниям мало отличается от аналогичной разности энергий Гиббса:

$$\Delta_r A(T, c_0) = \Delta_r G(T, c_0) - \Delta n P \bar{V}.$$

Значение $P\bar{V}$ обычно невелико, например для воды при $P = 1$ бар оно составляет 1,8 Дж/моль. Этой величиной в большинстве случаев допустимо пренебречь по сравнению с RT , поэтому можно приближенно полагать, что

$$\Delta_r A^\circ(T, c_0) \approx \Delta_r G^\circ(T, c_0).$$

Зависимость констант равновесия K_X и K_C от температуры и давления определяется следующими уравнениями:

$$(\partial \ln K_X / \partial T)_P = \Delta_r H^\circ / RT^2, \quad (11.53)$$

$$(\partial \ln K_X / \partial P)_T = \Delta_r V^\circ / RT,$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} - \Delta v \left(\frac{\partial \ln \Delta_r V^\circ}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} - \Delta v \alpha, \quad (11.54)$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial P}\right)_T = \frac{\Delta_r V^\circ}{RT} - \Delta v \left(\frac{\partial \ln \Delta_r V^\circ}{\partial P}\right)_T = \frac{\Delta_r V^\circ}{RT} - \Delta v \beta,$$

где

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta H_i^*$$

— стандартное изменение энтальпии в реакции;

$$\Delta_r V^\circ = \sum_i \nu_i V_i^*$$

— стандартное изменение объема в реакции; в случае идеальных растворов

$$\Delta_r V^\circ = \sum_i \nu_i \bar{V};$$

α — изобарный коэффициент расширения растворителя, равный

$$\alpha = (\partial \ln \bar{V} / \partial T)_P;$$

β — изотермический коэффициент сжатия, равный

$$\beta = (\partial \ln \bar{V} / \partial P)_T.$$

Из первого уравнения (11.54) видно, что произведение $RT^2(\partial \ln K_c / \partial T)_P$ уже не равно стандартному изменению внутрен-

ней энергии в реакции $\Delta_r U^\circ$. Значение этого произведения зависит не только от параметров реакции, но и от способности растворителя к расширению при нагревании. Аналогичные рассуждения вытекают и из рассмотрения второго уравнения (11.54). Величины α и β для ряда веществ приведены ниже:

	H ₂ O	CH ₃ OH	C ₆ H ₆	Cu
$\alpha \cdot 10^3, \text{K}^{-1} \dots\dots\dots$	0,207	1,259	1,237	0,048
$\beta \cdot 10^{-6}, \text{бар}^{-1} \dots\dots\dots$	48	104	92	0,55

Используя эти данные, можно сравнить значения $\Delta_r H^\circ/RT^2$ и $\Delta\nu\alpha$, а также $\Delta_r V^\circ/RT$ и $\Delta\nu\beta$. Например, предположим, что стандартное изменение энтальпии в реакции составляет 100 кДж/моль и $T \approx 300 \text{ K}$. Тогда для $\Delta_r H^\circ/RT$ получим значение $\sim 10^{-1} \text{ K}^{-1}$, а для $\Delta\nu\alpha \approx \alpha \approx 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Таким образом, в большинстве случаев термическим расширением растворителя можно пренебречь.

Перейдем к сравнению следующей пары величин. Для определенности примем, что значение $\Delta_r V^\circ$ близко к значению мольного объема воды и равно 18 см^3 . Тогда для $\Delta_r V^\circ/RT$ получим 10^{-3} бар^{-1} , а для $\Delta\nu\beta \approx 10^{-4} \text{ бар}^{-1}$. Следовательно, влияние сжимаемости растворителя может быть несущественным, но это нужно специально проверять.

Для неидеальных растворов необходимо учитывать отличие коэффициентов активности от единицы и использовать точные уравнения

$$K_a = \prod_i a_i^{\nu_i} = \prod_i X_i^{\nu_i} \prod_i \gamma_i^{\nu_i} = \exp[-\Delta_r G^\circ(T, P)/RT], \quad (11.55)$$

$$K_a = \prod_i a_i^{\nu_i} = \prod_i c_i^{\nu_i} \prod_i \gamma_i^{\nu_i} = \exp[-\Delta_r G^\circ(T, P)/RT]. \quad (11.56)$$

Коэффициенты активности в этих формулах не идентичны.

В случае использования константы равновесия K_c для неидеальных растворов в качестве стандартного состояния удобно выбирать гипотетический идеальный раствор с концентрацией 1 моль/л, в котором взаимодействие молекул растворенного вещества друг с другом отсутствует, а взаимодействие с молекулами растворителя остается. В этом случае коэффициент активности будет учитывать только взаимодействие молекул растворенного вещества между собой.

Если система снабжена специальным устройством для получения полезной работы, то, используя выражения (11.51) или (11.52), можно легко по аналогии с формулой (4.78) получить выражение для полезной работы в обратимом процессе для реакции, протекающей в идеальной системе:

$$\Delta W'_{\text{макс}} = -(\Delta G)_{T,P} = RT \sum_i n_{i0} \ln(X_{i0}/X_i) - \xi \sum_i \nu_i (\mu_i^* + RT \ln X_i), \quad (11.57)$$

$$\Delta W'_{\text{макс}} = -(\Delta G)_{T,P} = RT \sum_i n_{i0} \ln(c_{i0}/c_i) - \xi \sum_i \nu_i (\mu_i^* + RT \ln c_i).$$

Если реакция достигает равновесия, то тогда

$$\Delta W'_{\text{макс}} = RT \sum_i n_{i0} \ln(X_{i0}/X_{ip}), \quad (11.58)$$

$$\Delta W'_{\text{макс}} = RT \sum_i n_{i0} \ln(c_{i0}/c_{ip}),$$

где $X_{i0}(c_{i0})$ и $X_{ip}(c_{ip})$ — начальная и равновесная мольные доли (молярные концентрации) i -го компонента соответственно.

Если система неидеальна, то

$$\Delta W'_{\text{макс}} = RT \sum_i n_{i0} \ln(a_{i0}/a_i) - \xi \sum_i \nu_i (\mu_i^* + RT \ln a_i).$$

Если реакция достигает равновесия, то тогда

$$\Delta W'_{\text{макс}} = RT \sum_i n_{i0} \ln(a_{i0}/a_{ip}), \quad (11.59)$$

где a_i , a_{i0} и a_{ip} — активности i -го компонента на некоторой стадии процесса, в исходном состоянии и по достижении состояния равновесия соответственно.

Уравнение изотермы реакции в растворах в общем случае записывается в виде

$$\partial W'_{\text{макс}} / \partial \xi = RT (\ln K_a - \ln \Pi), \quad (11.60)$$

где K_a определяется уравнениями (11.55) или (11.56), а величина Π представляет собой произведение

$$K_c = \prod_i a_i^{\nu_i}.$$

11.15. Методы измерения активности и коэффициентов активности

Нахождение коэффициентов активности — важнейшая задача при описании реальных термодинамических систем.

11.15.1. Общая характеристика методов измерения коэффициентов активности

Все методы, используемые для определения коэффициентов активности, можно разделить на прямые и косвенные. Прямые методы основаны на измерении равновесных физических величин, позволяющих непосредственно рассчитывать значения коэффициентов активности. К ним относятся методы измерения давления пара, коэффициентов распределения веществ между двумя несмешивающимися жидкостями, ЭДС в электрохимических элементах и т. д. В косвенных методах коэффициент активности одного компонента смеси рассчитывают через известные коэффициенты активности других компонентов путем интегрирования уравнения Гиббса—Дюгема. В настоящем разделе будут приведены некоторые примеры методов измерения коэффициентов активности.

11.15.2. Определение коэффициентов активности по парциальному давлению пара

Обычно используют два метода стандартизации коэффициентов активности: в симметричной и несимметричной системах сравнения.

Рассмотрим двухкомпонентную систему. В случае симметричной системы сравнения полагают, что активности и коэффициенты активности чистых компонентов равны единице:

$$a_i = 1, \gamma_i = 1.$$

Тогда давление пара i -го компонента описывается уравнением

$$P_i = a_i P_i^\circ = X_i \gamma_i P_i^\circ$$

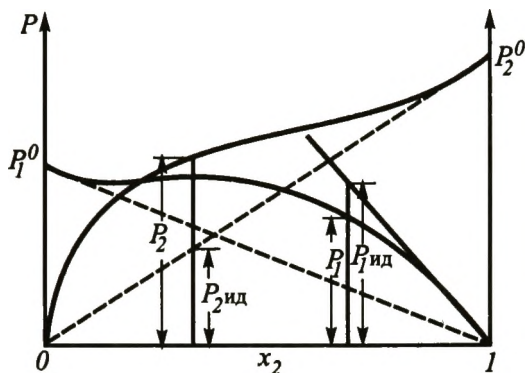
и

$$a_i = P_i / P_i^\circ, \quad \gamma_i = P_i / (P_i^\circ X_i) = P_i / P_{i, \text{ид}},$$

где $P_{i, \text{ид}}$ — парциальное давление i -го компонента над идеальным раствором.

В симметричной системе сравнения предполагается, что в случае идеального раствора оба компонента подчиняются закону Рауля. Симметричный метод измерения коэффициентов активности иллюстрирует рис. 11.17 на примере второго компонента.

Рис. 11.17. Схема определения коэффициентов активности в симметричной (P_2 сравнивается с $P_{2,ид}$) и несимметричной (P_1 сравнивается с $P_{1,ид}$) системах сравнения



В несимметричной системе сравнения предполагается, что у первого компонента, именуемого растворенным веществом, коэффициент активности равен единице в бесконечно разбавленном состоянии, а у второго вещества, именуемого растворителем, коэффициент активности равен единице в чистом состоянии. Итак,

$$P_1 = a_1/K_T = \gamma_1^* X_1/K_T, \quad P_2 = a_2 P_2^\circ = \gamma_2 X_2 P_2^\circ,$$

а для коэффициентов активности получаем

$$\gamma_1^* = P_1 K_T / X_1 = P_1 / P_{1,ид}, \quad \gamma_2 = P_2 / (X_2 P_2^\circ) = P_2 / P_{2,ид}. \quad (11.61)$$

Таким образом, в случае несимметричной системы сравнения первое вещество следует закону Генри, а второе — закону Рауля.

Связь между γ_1 и γ_1^* легко найти из условия, что давление P_1 не зависит от системы нормировки коэффициента активности:

$$P_1 = \gamma_1 X_1 P_1^\circ = \gamma_1^* X_1 / K_T.$$

Отсюда получаем

$$\gamma_1^* / \gamma_1 = P_1^\circ K_T.$$

Следовательно, величины γ_1 и γ_1^* отличаются друг от друга на постоянный множитель.

Таким образом, в несимметричной системе сравнения коэффициент активности первого чистого вещества равен

$$\gamma_1^* = P_1^\circ K_T. \quad (11.62)$$

Симметричная система часто используется при рассмотрении смесей органических жидкостей, а несимметричная — при анализе растворов газов, солей и т. д.

11.15.3. Коэффициент распределения вещества между несмешивающимися фазами

Коэффициент распределения исследуемого вещества между двумя несмешивающимися фазами (например, вода и CCl_4) определяется выражением

$$K = a_{\text{CCl}_4} / a_{\text{H}_2\text{O}} = a_\alpha / a_\beta,$$

где $a_{\text{CCl}_4} = a_\alpha$ и $a_{\text{H}_2\text{O}} = a_\beta$ — коэффициенты активности вещества, растворенного в CCl_4 и H_2O соответственно.

Это выражение вытекает из равенства химических потенциалов компонента в обеих фазах. Действительно,

$$\mu_a = \mu_b,$$

или

$$\mu_a^* + RT \ln a_a = \mu_b^* + RT \ln a_b.$$

Из этого уравнения следует

$$K = a_\alpha / a_\beta = C_1 \gamma_1 / C_2 \gamma_2.$$

Если известен коэффициент активности, например, для первой фазы, то, зная K , можно рассчитать значение γ_2 . Обычно поступают так: для неводной фазы при малых концентрациях в области применимости закона Рауля для идеальных систем неэлектролиты часто имеют значение γ_1 , близкое к единице. Следовательно,

$$K = C_1 / C_2 \gamma_2.$$

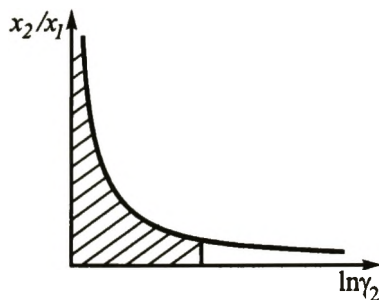
Поэтому измеряют зависимость C_1 / C_2 при различных концентрациях и экстраполируют эти значения к нулевым концентрациям. Полученное в результате экстраполяции значение принимают за константу равновесия K , которую и используют далее при расчете величин γ_2 .

11.15.4. Косвенные методы определения коэффициентов активности

Косвенные методы основаны на применении уравнения Гиббса—Дюгема. Согласно уравнению Гиббса—Дюгема (9.51)

$$X_1 d \ln \gamma_1 + X_2 d \ln \gamma_2 = 0.$$

Рис. 11.18. Косвенный метод определения коэффициента активности растворенного вещества [заштрихована площадь, численно равная интегралу в правой части уравнения (11.63)]



Интегрируя это уравнение, получим

$$\ln \frac{\gamma_1(X_2)}{\gamma_2(X_2 = 1)} = \int_{x_2}^{x_1} (X_2/X_1) d \ln \gamma_2. \quad (11.63)$$

Для расчета логарифма (11.63) обычно строят зависимость X_2/X_1 от $\ln \gamma_2$ и численно интегрируют эту функцию. К сожалению, отношение $X_2/X_1 \rightarrow \infty$ при $X_2 \rightarrow 1$, и это резко снижает точность косвенных методов расчета коэффициентов активности. Иллюстрация этого метода дана на рис. 11.18.

11.15.5. Изопиестический метод измерения коэффициентов активности

В изопиестическом методе поступают следующим образом. Предположим, что имеется два раствора двух нелетучих компонентов в каком-либо растворителе, например KCl и $MgCl_2$ в воде. Равновесное давление паров воды над этими растворами различное. Если теперь эти два раствора, находящиеся в двух разных сосудах, поместить в закрытую камеру и выдержать некоторое время при постоянной температуре, то над обоими растворами установится одинаковое давление пара, так как вода перейдет из того сосуда, над которым давление пара воды было больше, в сосуд с меньшим давлением пара. Этот переход воды будет продолжаться до тех пор, пока химические потенциалы паров воды над обоими растворами и жидкой воды в обоих растворах не станут равными:

$$\mu_{\text{ж}}^* + RT \ln a_1 = \mu_{\text{п}}^{\circ} + RT \ln P = \mu_{\text{ж}}^* + RT \ln a_2.$$

Следовательно,

$$a_1 = a_2.$$

Измеряя массу воды после установления равновесия в каждом из сосудов, находим концентрацию растворенных веществ и моль-

ную долю воды. Таким образом, можно определить отношение коэффициентов активности воды в различных сосудах, поскольку из последнего уравнения следует, что

$$X_1\gamma_1 = X_2\gamma_2$$

и

$$\gamma_1/\gamma_2 = X_2/X_1.$$

Коэффициенты активности растворенных веществ находят непосредственным образом в соответствии с (11.63).

11.15.6. Осмотическое давление и коэффициент

Явление осмоса заключается в диффузии молекул растворителя через полупроницаемые мембраны, пропускающие только растворитель и разделяющие чистый растворитель и раствор (или растворы с различной концентрацией). Рассмотрим систему, состоящую из чистого растворителя и раствора, разделенных полупроницаемой мембраной. Химический потенциал растворителя в растворе равен

$$\mu_2 = \mu_2^\circ + RT \ln a_2, \quad (11.64)$$

где μ_2° — химический потенциал чистого растворителя.

Отсюда

$$\mu_2^\circ - \mu_2 = -RT \ln a_2.$$

Если раствор близок к идеальному, то для разности $\mu_2^\circ - \mu_2$ можно записать

$$\mu_2^\circ - \mu_2 = -RT \ln X_2 = -RT \ln(1 - X_1) \approx RTX_1, \quad (11.65)$$

где X_1 — мольная доля растворенного вещества.

Теперь можно поставить вопрос: какое давление P следует приложить к раствору, чтобы химический потенциал растворителя в растворе стал равен химическому потенциалу чистого растворителя? Изменение μ под влиянием давления определяется выражением

$$\Delta\mu = \int_{P^\circ}^P \bar{V} dP,$$

где \bar{V} — парциальный мольный объем растворителя.

Считая, что \bar{V} не зависит от P , получаем

$$\Delta\mu = \bar{V}(P - P^\circ) = \pi\bar{V}, \quad (11.66)$$

где π — осмотическое давление, равное $\pi = P - P^\circ$.

Уравнивая выражения (11.65) и (11.66), находим

$$\pi_{ид} = -(RT/\bar{V}) \ln X_2,$$

или

$$\pi_{ид} \approx RTX_1/V = cRT, \quad (11.67)$$

где c — концентрация растворенного вещества.

Осмотическое давление, как это следует из формулы (11.67), численно равно тому давлению, которое производил бы идеальный газ, взятый в концентрации c растворенного вещества.

Измерение осмотического давления можно произвести с помощью полунепроницаемых мембран, пропускающих только растворитель. В этом случае растворитель диффундирует сквозь мембрану в раствор до тех пор, пока давление жидкости в сосуде с раствором не скомпенсирует разность химических потенциалов.

Следует отметить, что формула (11.67) не очень точна. Лучшие результаты дает другая формула. Учитывая (11.64), для химического потенциала растворителя в растворе можно записать

$$\mu = \pi\bar{V} + \mu^\circ + RT \ln a. \quad (11.68)$$

Если давление P таково, что $\mu = \mu^\circ$, то из (11.68) получим

$$\pi = -(RT/\bar{V}) \ln a. \quad (11.69)$$

Величину a можно рассчитать, если известно давление пара растворителя над раствором.

Тогда

$$\pi = -RT \ln(P/P^\circ)/\bar{V}, \quad (11.70)$$

где P — давление паров растворителя над раствором; P° — давление над чистым растворителем.

Формула (11.70) гораздо точнее описывает данные по осмотическому давлению. Таким образом, осмотическое давление прямо связано с активностью растворителя.

Перейдем к рассмотрению понятия “осмотический коэффициент”. Под величиной осмотического коэффициента g понимают отношение

$$g = \pi/\pi_{ид}, \quad (11.71)$$

где π — реальное осмотическое давление; $\pi_{ид}$ — осмотическое давление в идеальном растворе с той же концентрацией растворенного вещества.

Зная коэффициент g , можно получить информацию о коэффициенте активности растворенного вещества:

$$\pi = -RT \ln a_2/\bar{V} = g\pi_{ид} = -gRT \ln X_2/\bar{V}.$$

Отсюда получаем

$$\ln a_2 = g \ln X_2,$$

или

$$\ln \gamma_2 = (g - 1) \ln X_2. \quad (11.72)$$

Чтобы связать осмотический коэффициент g с коэффициентом активности растворенного вещества γ_1 , воспользуемся уравнением Гиббса—Дюгема (9.51). Подставляя в него правую часть (11.72), находим

$$X_1 d \ln \gamma_1 + X_2 d[(g - 1) \ln X_2] = 0.$$

Отсюда

$$d \ln \gamma_1 = -(X_2/X_1) d[(g - 1) \ln X_2]. \quad (11.73)$$

Интегрируя (11.73), можно рассчитать γ_1 .

11.15.7. Критерий Редлиха—Кистера (критерий термодинамического соответствия)

Критерий Редлиха—Кистера представляет собой интегральный критерий, позволяющий проверить согласованность данных по величинам γ_1 и γ_2 двухкомпонентных систем.

Избыточная энергия Гиббса двухкомпонентной системы определяется выражением

$$\bar{G}^E = RT(X_1 \ln \gamma_1 + X_2 \ln \gamma_2).$$

Это уравнение удобно записать в виде

$$\bar{G}^E / RT = X_1 \ln \gamma_1 + X_2 \ln \gamma_2.$$

Дифференциал этого выражения

$$d[\bar{G}^E / RT] = dX_1 \ln \gamma_1 + dX_2 \ln \gamma_2 + X_1 d \ln \gamma_1 + X_2 d \ln \gamma_2.$$

Учитывая, что согласно уравнению Гиббса—Дюгема (9.51)

$$X_1 d \ln \gamma_1 + X_2 d \ln \gamma_2 = 0,$$

получаем

$$d[\bar{G}^E / RT] = dX_1 \ln \gamma_1 + dX_2 \ln \gamma_2.$$

Поскольку $dX_1 = -dX_2$, находим

$$d[\bar{G}^E / RT] = \ln(\gamma_2/\gamma_1) dX_2.$$

Интегрируя последнее уравнение, получаем

$$\int_0^1 \ln(\gamma_2/\gamma_1) dX_2 = \int d[\bar{G}^E/RT] = [\bar{G}^E(X_2 = 1) - \bar{G}^E(X_1 = 1)]/RT = \\ = RT \ln \gamma_2^\circ - RT \ln \gamma_1^\circ / RT = \ln(\gamma_2^\circ / \gamma_1^\circ), \quad (11.74)$$

где γ_2° и γ_1° – коэффициенты активности чистых веществ. Если, как это часто принимают,

$$\gamma_2^\circ = \gamma_1^\circ = 1,$$

то

$$\int_0^1 \ln(\gamma_2/\gamma_1) dX_2 = 0. \quad (11.75)$$

Уравнение (11.75) и представляет собой критерий Редлиха—Кистера.

Отметим, что из (9.51) для двухкомпонентной системы вытекает равенство

$$\frac{d \ln \gamma_1}{dX_2} : \frac{d \ln \gamma_2}{dX_2} = -X_2 : X_1,$$

что можно рассматривать в качестве дифференциального критерия согласованности данных по величинам γ_1 и γ_2 .

Таким образом, для анализа согласованности данных можно использовать два критерия: интегральный и дифференциальный.

11.16. Самостоятельные упражнения

1. Проверить, согласуется ли закон Рауля с уравнением Гиббса—Дюгема.

2. Описать трехкомпонентный регулярный раствор.

3. Получить уравнение зависимости давления пара в двухкомпонентной системе от состава.

4. Построить фазовые диаграммы для двухкомпонентного регулярного раствора при $T = \text{const}$ при значениях константы $F = \pm 1,5$ и давлениях насыщенных паров над чистыми компонентами 1 и 3 торр.

5. Показать, что в двухкомпонентных растворах кривые парциального давления обоих компонентов обладают следующими свойствами: 1) для любого состава отношение тангенса угла наклона касательной к тангенсу угла наклона прямой, соединяющей рассматриваемые точки с началом отсчета мольной доли i -го компонента ($X_i = 0$), для обоих компонентов одинаковы; 2) если касательная к кривой парциального давления первого компонента при каком-то составе проходит через начало отсчета мольной доли первого компонента ($X_1 = 0$), то касательная к кривой парциального давления второго компонента проходит через начало отсчета мольной доли этого компонента при $X_2 = 0$. Предполагается, что газовая фаза идеальна.

6. Показать, что в двухкомпонентных растворах справедливо уравнение

$$\frac{dP_1}{dX_{2ж}} = \frac{X_{2ж}P_1}{P_1 - (1 - X_{2ж})P} dP.$$

7. Рассчитать минимальное значение работы, необходимой для выделения 1 моль вещества А из регулярного раствора веществ А и В, которые находились в исходном растворе в соотношении 1:3. Количество исходной смеси 10 моль. Энтальпия смешения при образовании регулярного эквимолярного раствора равна -100 Дж/моль, температура раствора 300 К.

8. Зависимость коэффициента активности одного из компонентов двухкомпонентной системы имеет вид

$$\ln \gamma_1 = aX_2^2 + cX_2^3.$$

Давление насыщенных паров над чистыми жидкостями равно P_1° и P_2° соответственно. Найти константы Генри для обоих компонентов.

9. Построить фазовые диаграммы давление — состав для регулярных растворов.

10. Показать, что для атермального раствора полимера давление насыщенных паров растворителя определяется выражением $P_S = P_{0S}\varphi_S \exp(\varphi_P)$.

11. Можно ли по осмотическому давлению определить молекулярную массу растворенных веществ?

Глава 12

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Под электролитом понимают вещество, молекулы которого в растворе способны распадаться на ионы. Это происходит обычно под влиянием молекул растворителя. Электролиты подразделяют на сильные и слабые. Сильные электролиты практически нацело распадаются в растворах на ионы. В случае сильных электролитов молекулы растворителя зачастую образуют настолько прочные комплексы с заряженными частицами, что энергия образования этих комплексов значительно превосходит энергию связей внутримолекулярного взаимодействия в исходных молекулах. Образование комплексов ион-молекулы растворителя — следствие процесса сольватации. Примером сильных электролитов могут служить азотная кислота, хлорид натрия и т.д. В случае слабых электроли-

тов диссоциация на ионы происходит лишь частично. Примером слабого электролита может служить уксусная кислота.

Распад электролитов на ионы увеличивает число частиц в растворе и тем самым обуславливает существенное различие разбавленных растворов электролитов и неэлектролитов. Наблюдаются рост осмотического давления, понижение давления паров растворителя над раствором (отклонения от закона Рауля), рост температуры кипения и замерзания и т. д. Поэтому растворы электролитов требуют отдельного термодинамического описания.

В данном разделе термодинамические свойства растворов электролитов рассматриваются главным образом с помощью коэффициентов активности ионов в рамках теории Дебая—Хюккеля.

Сначала полезно рассмотреть процесс сольватации отдельных ионов. Заметим, что энергия связей ион — молекула растворителя обычно сопоставима с энергией ковалентных связей в молекулах.

12.1. Формула Борна для энергии сольватации

Под процессом сольватации будем понимать процесс перехода иона из вакуума в раствор. Этот процесс аналогичен процессу растворения газа в жидкости. Под энергией сольватации понимают изменение энергии Гиббса в процессе сольватации. Одно из наиболее простых, хотя и не очень точных выражений для энергии сольватации, дает формула Борна. Представим ион в виде сферической, равномерно заряженной оболочки радиуса r . Энергия образования этого иона в вакууме

$$W_{\text{в}} = \int_0^Q \frac{1}{4\pi\epsilon_0} (q/r) dq = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q^2}{2r},$$

где Q — заряд иона; q — текущий заряд; ϵ_0 — электрическая постоянная.

Если ион образуется в растворе с диэлектрической проницаемостью, равной ϵ , то работа по образованию иона $W_{\text{р}}$ будет определяться выражением

$$W_{\text{р}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q^2}{2r\epsilon}.$$

Разность этих работ равна изменению энергии Гиббса в процессе сольватации $\Delta_S G$ при переходе иона из газовой фазы в жидкую:

$$-\Delta_S G = W_{\text{в}} - W_{\text{р}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q^2}{2r} (1 - 1/\epsilon). \quad (12.1)$$

Если величину Q выразить через заряд электрона

$$Q = Ze,$$

то выражение для $-\Delta_S G$ примет вид

$$-\Delta_S G = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^2 e^2}{2r} (1 - 1/\epsilon).$$

Если r выражено в Å, а ΔG — в эВ, то

$$-\Delta_S G = 0,721 \frac{Z^2}{r} (1 - 1/\epsilon) \text{ эВ.}$$

Если ΔG выразить в кДж/моль, то

$$-\Delta_S G = 963,17 \frac{Z^2}{r} (1 - 1/\epsilon) \text{ кДж/моль.} \quad (12.2)$$

Из формулы (12.2) следует, что

$$-\Delta_S G \sim Z^2 \text{ и } -\Delta_S G \sim 1/r.$$

Интересно выяснить, действительно ли экспериментальные значения подчиняются указанным зависимостям. Для ответа на этот вопрос необходимо знать абсолютные значения энергий сольватации отдельных ионов. К сожалению, определить экспериментально энергию сольватации отдельного иона невозможно. Действительно, рассмотрим эксперимент по измерению тепловыделения в процессе растворения какой-либо соли, например NaCl. Растворение соли можно представить в виде двух последовательных процессов:



Таким образом, изменение энтальпии при растворении равно сумме энтальпии решетки и энтальпии сольватации:

$$\Delta H(\text{растворения}) = \Delta H(\text{решетки}) + \Delta H(\text{сольватации}),$$

где $\Delta H(\text{сольватации})$ представляет собой сумму теплот сольватации ионов Na_r^+ и Cl_r^- .

Значение $\Delta H(\text{решетки})$ можно определить из различных экспериментальных данных. Величину $\Delta H(\text{растворения})$ измеряют экспериментально. Успешные оценки энергии сольватации отдельных ионов были сделаны с привлечением различных теоретических соображений. Таких подходов существует достаточно много и большин-

ство из них дают согласующиеся результаты. Значения $\Delta_S H$ (сольватации) и $\Delta_S S$ (сольватации) есть в справочниках. В табл. 12.1 приведены некоторые значения $\Delta_S H$ и $\Delta_S S$, чтобы иметь качественное представление о порядке величин для процесса сольватации различных катионов в воде (процесса гидратации).

Энтальпия сольватации одновалентного катиона в среднем близка к -420 кДж/моль; двухвалентного к -1850 кДж/моль; трехвалентного к -4100 кДж/моль. Видно, что предположение о квадратичной зависимости теплоты сольватации от заряда катиона приближенно выполняется. Отметим, что теплота сольватации протона (-1108 кДж/моль) резко отличается от теплот сольватации других одновалентных катионов, в связи с тем что сольватацию протона следует рассматривать как двухстадийный процесс. На первой стадии происходит образование иона гидроксония H_3O^+ ($\Delta H = -648$ кДж/моль), а затем происходит обычная сольватация иона гидроксония с энтальпией процесса примерно -460 кДж/моль. Таким образом, отличие энтальпии сольватации протона от остальных одновалентных катионов связано с дополнительной химической реакцией образования иона гидроксония.

Рассмотрим зависимость теплоты сольватации от радиуса иона. Если за ионные радиусы принимают кристаллические радиусы $r_{кр}$, оцененные по данным расстояний в кристаллических решетках, то расчет энергий сольватации по формуле Борна дает завышенные примерно на 25% значения. Это связано с неправильностью описания среды как непрерывной, особенно вблизи иона. По формуле Борна можно рассчитывать достаточно точно энергии сольватации частиц с большими размерами по сравнению с размерами молекул

Таблица 12.1. Теплоты, энтропии и энергии Гиббса сольватации некоторых ионов

Ион	$r_{крист}, \text{нм}$ (Полинг)	$-\Delta_S H, \text{кДж/моль}$	$-\Delta_S S, \text{Дж/(моль} \cdot \text{К)}$	$-\Delta_S G, \text{кДж/моль}$
Li^+	0,06	531,4	92,0	506,3
Cu^+	0,096	610,9	94,6	581,6
Ag^+	0,126	489,5	66,5	472,8
Mn^{2+}	0,046	1878,6	227,2	1811,7
Ca^{2+}	0,099	1615,0	183,7	1560,6
Be^{2+}	0,031	2514,6	338,9	2414,2
Al^{3+}	0,05	4707	436,8	4577,3
Fe^{3+}	0,067	4418,3	440,6	4288,6
La^{3+}	0,115	3330,5	304,4	3238,4

растворителя. Тем не менее и в рамках формулы Борна качественно зависимость ΔH от кристаллического радиуса иона выполняется.

Что касается энтропии сольватации, то для нее выполняется приближенное уравнение

$$\Delta_S S = A - B/r_{\text{кр}}.$$

Выражения типа формулы Борна широко используют при описании химических процессов в растворах благодаря их простоте.

12.2. Уравнение Пуассона

Описание термодинамических свойств ионов в растворах через активность и коэффициенты активности осуществляют в рамках теории Дебая—Хюккеля. В самом простом варианте теории будем считать все ионы точечными.

Очевидно, что, несмотря на равномерное распределение ионов по объему раствора, вблизи положительных зарядов плотность отрицательных зарядов выше, чем в среднем по раствору, и, аналогично, вблизи отрицательных зарядов плотность положительных зарядов больше. Это означает, что потенциал электрического поля иона в растворе конечной концентрации отличается от потенциала иона в бесконечно разбавленном растворе и зависит от общей концентрации электролита. Поэтому наша первая задача заключается в вычислении электростатического потенциала отдельного иона в зависимости от расстояния до его центра. Хотя распределение зарядов вокруг любого иона в каждый момент времени не является сферическим, тем не менее если усреднить эти распределения по всем ионам одного типа в растворе, получится сферическая картина. Для нахождения усредненного потенциала необходимо решить сферически симметричное уравнение Пуассона:

$$\Delta\Psi(r) = -\frac{1}{\epsilon_0\epsilon} \rho(r), \quad (12.3)$$

где Δ — оператор Лапласа; $\Psi(r)$ — электростатический потенциал центрального иона и окружающих его зарядов; $\rho(r)$ — плотность зарядов на расстоянии r от центрального иона.

Плотность зарядов $\rho(r)$ создается всеми зарядами в растворе. Так как раствор электронейтрален, то средняя плотность зарядов по раствору $\langle\rho\rangle$ равна нулю, а средняя плотность положительных зарядов $\langle\rho^+\rangle$ равна средней плотности отрицательных зарядов $\langle\rho^-\rangle$. Вблизи рассматриваемого иона средняя плотность зарядов не равна нулю, так как на приближение к одноименному заряду энергия затрачивается, а на приближение к разноименному — вы-

свободается. Тогда на расстоянии r от рассматриваемого иона концентрации положительных $n^+(r)$ и отрицательных $n^-(r)$ ионов изменяются в соответствии с законом Больцмана:

$$n^+(r) = n^+ \exp(-U^+/kT), \quad n^-(r) = n^- \exp(U^-/kT), \quad (12.4)$$

где

$$U^+ = Z^+ e\psi(r), \quad U^- = Z^- e\psi(r),$$

Z — абсолютное значение заряда иона в единицах заряда электрона; n^+ и n^- — средние концентрации анионов и катионов.

Если в растворе присутствуют ионы с разными зарядами, то для $\rho(r)$ получаем

$$\rho(r) = e \left[\sum_i Z_i^+ n_i^+(r) - \sum_j Z_j^- n_j^-(r) \right],$$

где Z_i^+ и Z_j^- — заряд i -го катиона и j -го аниона по абсолютной величине соответственно; $n_i^+(r)$ и $n_j^-(r)$ — концентрации i -го катиона и j -го аниона, выраженные в числе частиц в 1 м^3 ; e — абсолютная величина заряда электрона.

Используя уравнения (12.4), получаем для $\rho(r)$ следующее выражение:

$$\rho(r) = e \left\{ \sum_i Z_i^+ n_i^+ \exp[-eZ_i^+ \psi(r)/kT] - \sum_j Z_j^- n_j^- \exp[eZ_j^- \psi(r)/kT] \right\}. \quad (12.5)$$

Разлагая экспоненты в выражении (12.5) в ряд и ограничиваясь в каждом разложении двумя слагаемыми, получаем

$$\rho(r) = e \left(\sum_i Z_i^+ n_i^+ - \sum_j Z_j^- n_j^- \right) - \frac{e^2 \psi(r)}{kT} \left[\sum_i (Z_i^+)^2 n_i^+ - \sum_j (Z_j^-)^2 n_j^- \right].$$

В силу электронейтральности раствора величина

$$\sum_i Z_i^+ n_i^+ - \sum_j Z_j^- n_j^- = 0.$$

В итоге для $\rho(r)$ получаем

$$\rho(r) = -\frac{e^2 \psi(r)}{kT} \sum_i n_i Z_i^2, \quad (12.6)$$

где суммирование распространено на все катионы и анионы, присутствующие в растворе.

Подставляя выражение (12.6) в (12.3), находим

$$\Delta\Psi(r) = \frac{e^2}{\varepsilon_0\varepsilon kT} \Psi(r) \sum_i n_i Z_i^2. \quad (12.7)$$

Введем обозначение

$$\chi^2 = \frac{e^2}{\varepsilon_0\varepsilon kT} \sum_i n_i Z_i^2. \quad (12.8)$$

Если концентрацию ионов измерять не в числе ионов в 1 м^3 , а в моль/л, то для n_i можно записать

$$n_i = C_i N_A / 10^3,$$

где C_i — концентрация i -го компонента в моль/л.

Тогда

$$\chi^2 = \frac{10^3 e^2 N_A}{\varepsilon_0\varepsilon kT} \sum_i C_i Z_i^2. \quad (12.9)$$

Обычно вводят обозначение

$$I = 0,5 \sum_i C_i Z_i^2. \quad (12.10)$$

Величина I называется **ионной силой раствора**. Ее размерность — обычно моль/л (молярность). Коэффициент 0,5 введен в формулу (12.10) для удобства: при создании ионной силы с помощью широко применяемых одно-однозарядных электролитов ионная сила равна концентрации. С учетом (12.10) для χ^2 имеем

$$\chi^2 = \frac{2 \cdot 10^3 e^2 N_A}{\varepsilon_0\varepsilon kT} I. \quad (12.11)$$

Размерность χ^2 равна м^{-2} . Следовательно, величина $1/\chi$ имеет размерность длины.

При подстановке в формулу (12.11) числовых значений находим

$$\chi^2 = 2,529 \cdot 10^{23} I/\varepsilon T, \text{ м}^{-2},$$

и

$$\chi = 5,03 \cdot 10^{11} (I/\varepsilon T)^{1/2}, \text{ м}^{-1}.$$

Если величину $1/\chi$ определять в нм, то

$$1/\chi = \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon}{2 \cdot 10^3 e^2 N_A} \frac{kT}{T} \right)^{1/2} = 1,988 \cdot 10^{-3} \left(\frac{kT}{T} \right)^{1/2}, \text{ нм.} \quad (12.12)$$

Подставляя в формулу (12.12) численное значение ϵ для воды при 25°C , равное 78,25, и $T = 298,15$, находим

$$1/\chi = 0,304/\sqrt{T}, \text{ нм.}$$

Для одно-однозарядного электролита

$$1/\chi = 0,304/\sqrt{C}, \text{ нм,} \quad (12.13)$$

где C выражена в моль/л.

Величину ионной силы обычно выражают через молярные концентрации. Аналогичным образом выражают и активность раствора электролита. В практических работах очень часто в качестве единиц концентрации используется моляльность. Это связано с тем, что взвешивание можно производить более точно, чем измерение объема, с одной стороны, а с другой — моляльность не зависит от температуры.

12.3. Решение уравнения Пуассона

С учетом выражения (12.11) уравнение Пуассона выглядит следующим образом:

$$\Delta\Psi = \chi^2\Psi. \quad (12.14)$$

Это уравнение называется уравнением Дебая—Хюккеля.

В случае сферической симметрии оператор Лапласа Δ имеет вид

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right),$$

в силу чего уравнение Дебая—Хюккеля (12.14) трансформируется в

$$\frac{d^2\Psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\Psi}{dr} = \chi^2\Psi.$$

Для решения этого уравнения заметим, что

$$\frac{1}{r} \frac{d^2(r\Psi)}{dr^2} = \frac{d^2\Psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\Psi}{dr}.$$

Поэтому удобно ввести новую функцию

$$F = r\Psi,$$

дифференциальное уравнение для которой имеет вид

$$(d^2F/dr^2) - \chi^2F = 0.$$

Решение уравнения хорошо известно:

$$F = C_1 \exp(-\chi r) + C_2 \exp(\chi r).$$

Переходя к функции Ψ , получаем

$$\Psi = C_1 \exp(-\chi r)/r + C_2 \exp(\chi r)/r.$$

Теперь необходимо найти постоянные C_1 и C_2 . Ясно, что $C_2 = 0$, так как $\Psi(r)$ должно стремиться к нулю при $r \rightarrow \infty$. Постоянную C_1 можно найти из условия, что при $r \rightarrow 0$ величина Ψ стремится к потенциалу точечного заряда, равного $Ze/(4\pi\epsilon_0\epsilon r)$. Следовательно,

$$C_1 = Ze/(4\pi\epsilon_0\epsilon)$$

и

$$\Psi = Ze/(4\pi\epsilon_0\epsilon r) \exp(-\chi r). \quad (12.15)$$

Из (12.15) видно, что потенциал Ψ спадает в e раз на длине $1/\chi$. Потенциал (12.15) создается за счет ионов, окружающих центральный ион, поэтому говорят, что вокруг центрального иона существует **ионная атмосфера**. Величину $1/\chi$ называют **радиусом ионной атмосферы**. Радиус ионной атмосферы уменьшается с ростом ионной силы. Как следует из формулы (12.13), при $C \approx 1$ моль/л радиус ионной атмосферы близок к 0,3 нм.

12.4. Коэффициент активности ионов

В растворах электролитов невозможно изменять концентрацию только катионов, не меняя при этом концентрацию анионов. Поэтому экспериментальные данные позволяют определить только среднеионный (т.е. усредненный по катионам и анионам) коэффициент активности. В теории дело обстоит иначе: она позволяет рассчитывать коэффициенты активности отдельных ионов.

Коэффициент активности ионов рассчитаем, зная разность химических потенциалов реального и идеального растворов:

$$RT \ln \gamma = \mu_p - \mu_{ид}$$

Напомним, что разность $\mu_p - \mu_{ид}$ равна работе по равновесному "отключению" взаимодействий. Будем считать, что ионы в растворе взаимодействуют между собой в основном благодаря своим зарядам, т.е. электростатически. Энергию этого взаимодействия можно рассчитать как разность работ по заряджению ионов в бесконечно разбавленном растворе и в растворе с реальной, отличной от нуля концентрацией. Величина межионного взаимодействия определяется энергией взаимодействия иона со своей ионной атмосферой. Для расчета энергии этого взаимодействия необходимо знать электростатический потенциал $\Psi_a(r)$, который создается только за счет ионной атмосферы. Его легко найти, если из полного электростатического потенциала $\Psi(r)$ вычесть потенциал, создаваемый центральным ионом:

$$\Psi_a(r) = \Psi(r) - \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} [\exp(-\chi r) - 1].$$

Зная электростатический потенциал ионной атмосферы, можно рассчитать потенциал, создаваемый ионной атмосферой в центре координат, т. е. в месте расположения центрального иона. При $r \rightarrow 0$ величина $\Psi_a(0)$ равна

$$\Psi_a(0) = -Ze\chi/(4\pi\epsilon_0\epsilon).$$

Отсюда видно, что потенциал ионной атмосферы зависит от величины заряда центрального иона. В идеальном растворе, в котором электростатическое взаимодействие растворенных ионов отсутствует, ионной атмосферы нет и нет потенциала в месте расположения центрального иона. Отсюда следует, что отличие реального раствора от идеального заключается во взаимодействии ионной атмосферы и центрального иона. Энергия этого взаимодействия и будет определять коэффициент активности иона. Для расчета энергии этого взаимодействия необходимо рассмотреть процесс зарядки центрального иона от нуля до Ze с одновременным зарядением ионной атмосферы. В процессе зарядки этот потенциал изменяется: если заряд центрального иона равен промежуточному значению q , то потенциал ионной атмосферы в центре координат будет составлять величину

$$\Psi_a(0) = -q\chi/(4\pi\epsilon_0\epsilon).$$

Таким образом, энергия взаимодействия $E_{вз}$ иона со своей ионной атмосферой определяется выражением

$$E_{вз} = - \int_0^{Ze} [q/(4\pi\epsilon_0\epsilon)]\chi dq = - \frac{(Ze)^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon} \chi.$$

Мольная энергия взаимодействия равна

$$E_{вз} = - \frac{(Ze)^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon} N_A \chi.$$

Следовательно,

$$RT \ln \gamma = - \frac{(Ze)^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon} N_A \chi \quad (12.16)$$

и

$$\ln \gamma = - \frac{Z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon kT} \left(\frac{2 \cdot 10^3 e^2 N_A}{\epsilon_0\epsilon kT} \right)^{1/2} \sqrt{I}, \quad (12.17)$$

или

$$\ln \gamma = -A\sqrt{I}, \quad (12.18)$$

где

$$A = \frac{Z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon kT} \left(\frac{2 \cdot 10^3 e^2 N_A}{\epsilon_0\epsilon kT} \right)^{1/2}. \quad (12.19)$$

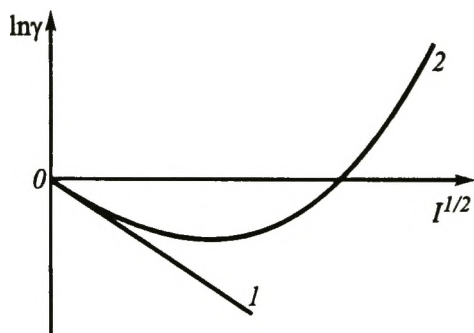


Рис. 12.1. Зависимость коэффициента активности от ионной силы I раствора:

1 — теория; 2 — эксперимент

Величина A содержит единственный параметр, характеризующий ион, — заряд Z . Поэтому удобно величину A представить в виде

$$A = A_0 Z^2, \quad (12.20)$$

где

$$A_0 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon kT} \left(\frac{2 \cdot 10^3 e^2 N_A}{\epsilon_0\epsilon kT} \right)^{1/2}. \quad (12.21)$$

Подставляя в формулу (12.21) численные значения, находим

$$A_0 = 4,205 \cdot 10^6 / (\epsilon T)^{3/2}.$$

Для водных растворов при 25 °С

$$A_0 = 1,1789.$$

Для часто используемого на практике одно-одновалентного электролита

$$\ln \gamma = -1,1789 Z^2 \sqrt{I}. \quad (12.22)$$

Из (12.22) следует, что величина γ меньше единицы. Это неудивительно, так как при зарядении центрального иона в присутствии ионной атмосферы приходится затрачивать меньшую работу, чем при его зарядении в бесконечно разбавленном растворе. Зависимость $\ln \gamma$ от Z^2 подтверждается на эксперименте, но область применимости уравнения типа (12.18) для водных растворов ограничена ионной силой 0,03 моль/л. Зависимости, предсказанные теорией и реально наблюдаемые, приведены на рис. 12.1. Видно, что при высоких значениях ионной силы теория и эксперимент сильно расходятся.

12.5. Теория Дебая—Хюккеля во втором приближении

Теория Дебая—Хюккеля позволяет учитывать конечные размеры ионов. Ранее ионы предполагались точечными. Будем теперь считать, что центральный ион представляет собой равномерно заряженную сферу радиусом a .

Решение уравнения Пуассона сохраняется:

$$\Psi = C_1 \exp(-\chi r)/r.$$

Величину константы C_1 будем определять из условия, что напряженность электрического поля E системы на границе ион—раствор равна одному и тому же значению независимо от способа вычисления. С одной стороны, согласно законам электростатики, напряженность электростатического поля при $r = a$ равна напряженности, создаваемой центральным ионом:

$$E|_{r=a} = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^2} \Big|_{r=a} = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0\epsilon a^2}, \quad (12.23)$$

а с другой

$$E = -\text{grad}\Psi(r) = C_1 \exp(-\chi r)\chi/r + C_1 \exp(-\chi r)/r^2$$

и

$$E(r = a) = C_1 \exp(-\chi a)(1 + \chi a)/a^2. \quad (12.24)$$

Приравнивая (12.23) к (12.24), получаем

$$C_1 = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{\exp(\chi a)}{1 + \chi a}. \quad (12.25)$$

Потенциал ионной атмосферы определяется точно так же, как и раньше:

$$\Psi_a(r) = C_1 \exp(-\chi r)/r - (Ze/4\pi\epsilon_0\epsilon r). \quad (12.26)$$

Подставляя в (12.26) выражение (12.25) для потенциала ионной атмосферы на границе ион—раствор, получаем

$$\Psi_a(r = a) = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0\epsilon a} \frac{\chi a}{1 + \chi a}.$$

Повторяя предыдущие рассуждения, для $\ln \gamma$ находим

$$\ln \gamma = \frac{(Ze)^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon kT} \frac{\chi a}{1 + \chi a}. \quad (12.27)$$

Если величину a устремить к нулю, то получится выражение для $\ln \gamma$, выведенное ранее.

Итак,

$$\ln \gamma = -A \frac{\sqrt{I}}{1 + B\sqrt{I}}, \quad (12.28)$$

где величина A определяется уравнением (12.19), а B равна

$$B = \left(\frac{2 \cdot 10^3 N_A}{\varepsilon_0 \varepsilon k T} \right)^{1/2} a = B_0 a, \quad (12.29)$$

где

$$B_0 = \left(\frac{2 \cdot 10^3 N_A}{\varepsilon_0 \varepsilon k T} \right)^{1/2}. \quad (12.30)$$

Подставляя численные значения и выражая a в нм, получаем

$$B = 5,03a / (\varepsilon T)^{1/2}.$$

Для водных растворов при 25°C величина B равна

$$B = 3,29a.$$

При радиусе иона, равном 0,3 нм, $B \approx 1$, и для коэффициента активности находим приближенное уравнение:

$$\ln \gamma \approx -A \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}. \quad (12.31)$$

Следует отметить, что использование уравнений (12.28) и (12.31) не приводит к существенному улучшению согласия теории с опытными данными, так как не предсказывает экспериментально наблюдаемое увеличение γ при достаточно больших ионных силах раствора (см. рис. 12.1).

12.6. Среднеионный коэффициент активности

Как уже отмечалось, эксперимент позволяет измерить лишь среднеионные коэффициенты активности. Рассмотрим этот вопрос более детально.

Обратимся к наиболее общему случаю электролита типа $M_m L_l$, диссоциирующего на ионы по уравнению



где Z^+ и Z^- — абсолютные значения (по модулю) зарядов частиц $M^{Z_M^+}$ и $L^{Z_L^-}$.

Это химическое уравнение указывает на результат протекания реакции, но ничего не говорит о равновесии.

Энергия Гиббса исходной соли, растворенной в числе n молей и имеющей концентрацию, равную C , может быть записана в виде

$$G = n(\mu^\circ + RT \ln a) = n(\mu^\circ + RT \ln C + RT \ln \gamma), \quad (12.32)$$

где μ° — стандартное значение химического потенциала соли в растворе; a — активность соли в растворе; γ — коэффициент активности соли.

Кроме того, энергию Гиббса этой же соли в растворе можно записать через химические потенциалы отдельных ионов в виде

$$G = n(m\mu_M^\circ + l\mu_L^\circ + mRT \ln[M] + lRT \ln[L] + mRT \ln \gamma_M + lRT \ln \gamma_L), \quad (12.33)$$

где $[M]$ и $[L]$ — концентрации катионов и анионов, равные mC и lC соответственно; γ_M и γ_L — коэффициенты активности катионов и анионов соответственно.

Это же выражение для G можно записать в виде

$$G = n(m\mu_M^\circ + l\mu_L^\circ + mRT \ln[M] + lRT \ln[L] + (m+l)RT \ln \gamma_{\pm}), \quad (12.34)$$

где введен среднеионный коэффициент активности γ_{\pm} .

Сравнивая соотношения (12.32) и (12.34), получаем выражение для активности соли

$$a = m^m l^l (C \gamma_{\pm})^{m+l}. \quad (12.35)$$

Выразим среднеионный коэффициент активности через параметры исходных ионов. Сравнивая (12.33) и (12.34), находим

$$(m+l)RT \ln \gamma_{\pm} = mRT \ln \gamma_M + lRT \ln \gamma_L.$$

Учитывая, что

$$\begin{aligned} \ln \gamma_M &= -A_0(Z^+)^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + B_0 a^+ \sqrt{I}}, \\ \ln \gamma_L &= -A_0(Z^-)^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + B_0 a^- \sqrt{I}}, \end{aligned} \quad (12.36)$$

где a^+ и a^- — ионные радиусы частиц M и L ,

имеем

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{A_0 \sqrt{I}}{m+l} \left(\frac{m(Z^+)^2}{1 + B_0 a^+ \sqrt{I}} + \frac{l(Z^-)^2}{1 + B_0 a^- \sqrt{I}} \right). \quad (12.37)$$

Если $a^+ \approx a^- \approx a$, то выражение (12.37) можно записать в более простой форме:

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{A_0 \sqrt{I}}{m+l} \left(\frac{m(Z^+)^2 + l(Z^-)^2}{1 + B_0 a \sqrt{I}} \right). \quad (12.38)$$

Вследствие электронейтральности раствора

$$mZ^+ = lZ^-$$

и, следовательно,

$$m(Z^+)^2 = lZ^+ Z^- \quad \text{и} \quad l(Z^-)^2 = mZ^+ Z^-.$$

Поэтому для среднеионного коэффициента активности с учетом последних соотношений получаем

$$\ln \gamma_{\pm} = -A_0 Z^+ Z^- \sqrt{I} / (1 + B_0 a \sqrt{I}). \quad (12.39)$$

Уравнение в форме (12.39) называется уравнением Дебая—Хюккеля второго приближения.

Если член $B_0 a \sqrt{I}$ мал по сравнению с единицей, то

$$\ln \gamma_{\pm} = -A_0 Z^+ Z^- \sqrt{I}. \quad (12.40)$$

Уравнение (12.40) называется **предельным уравнением Дебая—Хюккеля**. Границы применимости предельного уравнения для различных растворителей приведены ниже:

	Вода	Метанол	Этанол	Бензол
$C_{\text{пред}}$	0,03	0,0015	0,0001	0,00003

Для одно-одновалентного электролита выражение (12.40) принимает вид

$$\ln \gamma_{\pm} = -A_0 \sqrt{I}. \quad (12.41)$$

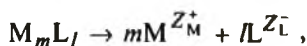
Границы его применимости близки к границам применимости предельного уравнения Дебая—Хюккеля.

Хорошее согласие с экспериментом дает полуэмпирическое уравнение

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{A_0 Z^+ Z^- \sqrt{I}}{1 + B_0 a \sqrt{I}} + B' I, \quad (12.42)$$

где константы B_0 и B' подбираются для лучшего согласия с экспериментальными данными.

Рассмотрим, как изменится выражение для активности соли, если в растворе одновременно присутствуют две соли с различными катионами, но с одинаковым анионом:



Будем считать, что обе соли в количествах n_1 и n_2 растворены и образуют раствор с концентрациями C_1 и C_2 соответственно. Тогда энергию Гиббса растворенных солей можно записать в виде

$$G_1 = n_1 (\mu_1^0 + RT \ln a_1) + n_2 (\mu_2^0 + RT \ln a_2)$$

и

$$G = n_1[m\mu_M^\circ + \mu_L^\circ + mRT \ln(mC_1) + lRT \ln(lC_1 + qC_2) + mRT \ln \gamma_M + \\ + lRT \ln \gamma_L] + n_2[k\mu_K^\circ + q\mu_L^\circ + kRT \ln(kC_2) + \\ + qRT \ln(lC_1 + qC_2) + kRT \ln \gamma_K + qRT \ln \gamma_L].$$

Отсюда получаем, что

$$a_1 = (mC_1\gamma_M)^m [(lC_1 + qC_2)\gamma_L]^l = (mC_1)^m (lC_1 + qC_2)^l \gamma_{1,\pm}^{l+m}, \quad (12.43) \\ a_2 = (kC_2\gamma_K)^k [(lC_1 + qC_2)\gamma_L]^q = (kC_2)^k (lC_1 + qC_2)^q \gamma_{2,\pm}^{k+q},$$

где

$$\gamma_{1,\pm}^{l+m} = \gamma_M^m \gamma_L^l, \quad \gamma_{2,\pm}^{k+q} = \gamma_K^k \gamma_L^q. \quad (12.44)$$

12.7. Влияние ионной силы на степень электролитической диссоциации

Ионная сила достаточно сильно влияет на свойства слабых электролитов. Рассмотрим диссоциацию слабого электролита АВ:



Константа равновесия этой реакции равна

$$K_a = \frac{a_{A^-} a_{B^+}}{a_{AB}} = \frac{C_{A^-} C_{B^+}}{C_{AB}} \frac{\gamma_{A^-} \gamma_{B^+}}{\gamma_{AB}}. \quad (12.45)$$

Обычно предполагают, что коэффициенты активности γ_- и γ_+ зависят от ионной силы, в то время как коэффициент активности γ_{AB} нейтральной молекулы – нет. Если в растворе наряду с A^- и B^+ присутствуют и другие ионы, то при расчете полной ионной силы необходимо учитывать вклад как от ионов A^- , B^+ , так и от всех добавленных в раствор ионов. Если константа равновесия известна, то уравнение (12.45) позволяет рассчитать концентрацию ионов A^- и B^+ для любых ситуаций.

Из уравнения (12.45) следует, что при небольшой ионной силе степень диссоциации слабого электролита возрастает с ростом ионной силы, так как коэффициенты активности ионов γ_- и γ_+ меньше единицы.

12.8. Стандартное состояние ионов в растворах

В качестве стандартного состояния для растворов электролитов принято выбирать гипотетический раствор с единичной концентрацией, например 1 моль/л, в котором электростатическое взаи-

модействие ионов друг с другом отсутствует. В качестве начала отсчета термодинамических величин принимают, что для иона H^+ в водном растворе при 25°C

$$\Delta_f G^\circ = 0, \Delta_f H^\circ = 0, \Delta_f S^\circ = 0.$$

Эта система стандартных состояний может быть использована для расчета энергетических параметров химических реакций наряду с широко применяемой в электрохимии системой стандартных электродных потенциалов (см. следующий раздел). Например, необходимо рассчитать стандартное изменение энергии Гиббса в реакции, протекающей в водном растворе:



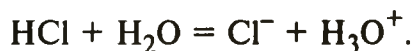
Используя справочные данные по энергиям Гиббса образования отдельных ионов, находим $\Delta_f G_{298}^\circ = -58,79$ кДж/моль. Разность редокс-потенциалов в этой реакции составляет 0,618 В, поэтому стандартное изменение энергии Гиббса в реакции

$$\Delta_r G_{298}^\circ = -59,63 \text{ кДж/моль}.$$

Как видно из этого примера, результаты обоих типов расчетов согласуются с точностью до 1 кДж/моль.

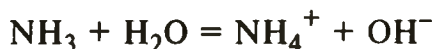
12.9. Кислотно-основные равновесия

Кислотой, по Бренстеду, называют вещество, молекулы которого способны отдавать протон другим молекулам. Например,

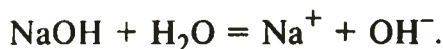


Молекула HCl в данном случае – кислота. Катион H_3O^+ также является кислотой, так как он способен отдавать протон молекулам воды.

Основанием называют такое вещество, молекулы которого способны принимать протон от других молекул. Например,



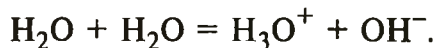
или



Наиболее часто в роли растворителя кислот и оснований используется вода, и мы рассмотрим далее (в целях простоты и краткости) только водные растворы.

12.9.1. Диссоциация воды

Чистая вода является одновременно слабой кислотой и слабым основанием, поэтому она может участвовать в реакции кислотно-основного равновесия:



Константе равновесия этой реакции K соответствует выражение

$$K = a(\text{H}_3\text{O}^+)a(\text{OH}^-)/a^2(\text{H}_2\text{O}),$$

где $a(\text{H}_3\text{O}^+)$, $a(\text{OH}^-)$ и $a(\text{H}_2\text{O})$ – активности соответствующих веществ.

Обычно считают, что в различных разбавленных водных растворах величина $a(\text{H}_2\text{O})$ мало меняется, и ее полагают равной единице. Следовательно, можно принять, что

$$K_w = a(\text{H}_3\text{O}^+)a(\text{OH}^-).$$

В этом случае K_w называется **ионным произведением воды**.

Считая, что отличие концентраций от активностей мало, можно записать

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-].$$

Величина K_w хорошо известна при различных температурах. При 25°C

$$K_{w298} = 1,008 \cdot 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2.$$

В чистой воде концентрации ионов H_3O^+ и OH^- одинаковы. При 25°C они равны

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7} \text{ моль/л}.$$

Активность ионов водорода H_3O^+ обычно измеряют в шкале водородного показателя pH:

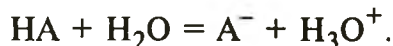
$$\text{pH} = -\lg\{a(\text{H}_3\text{O}^+)\}.$$

Если концентрация невелика, то можно пренебречь различием активностей и концентраций и положить

$$\text{pH} \approx -\lg[\text{H}_3\text{O}^+].$$

12.9.2. Диссоциация кислот и оснований

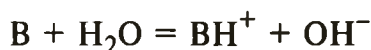
Диссоциация кислоты в общем виде описывается уравнением



Константа диссоциации в приближении малого отличия концентраций от активностей имеет вид

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}].$$

Аналогично в случае основания имеем



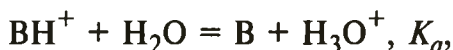
и

$$K_b = [\text{BH}^+][\text{OH}^-]/[\text{B}].$$

По аналогии с рН константы равновесия для кислот и оснований (pK_a или pK_b соответственно) довольно часто выражают в единицах рК:

$$pK_a = -\lg K_a, \quad pK_b = -\lg K_b.$$

Если рассмотреть кислотно-основную диссоциацию для сопряженной пары В и BH^+ :



то, сложив их, получим



Следовательно,

$$K_a K_b = K_w.$$

Реакцию $\text{B} + \text{H}_2\text{O} = \text{BH}^+ + \text{OH}^-$ часто называют реакцией гидролиза; ее константа равновесия обозначается как K_h . Для нее также выполняется равенство

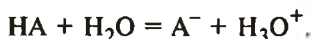
$$K_a K_h = K_w.$$

Кислоты и основания бывают сильными и слабыми. Сильными кислотами и основаниями называются такие соединения, которые нацело диссоциируют при любых концентрациях. К сильным кислотам относятся HCl , HBr , HI , HClO и др. К сильным основаниям относятся KOH , NaOH , LiOH . К слабым кислотам относятся CH_3COOH , H_2SO_3 . К слабым основаниям относится, например, NH_3 .

Слабые основания и кислоты диссоциированы в растворах обычно не полностью.

12.9.3. Диссоциация сильной кислоты

По определению, сильная кислота диссоциирована на 100% при любой концентрации:



Для оценки константы диссоциации сильной кислоты можно условно принять, что кислота называется сильной, если в одномолярном растворе она диссоциирована на 99%. В этом случае константа

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}] \approx 1 \cdot 1/0,01 = 100.$$

Следовательно, кислоты, константа диссоциации которых заведомо превосходит 100, могут рассматриваться как сильные.

Рассмотрим теперь вопрос, когда в растворах сильной кислоты можно пренебречь диссоциацией воды. Пусть концентрация сильной кислоты равна C_a . Тогда $[\text{A}^-] = C_a$. Катионы гидроксония возникают за счет диссоциации как кислоты, так и воды. Учитывая электронейтральность раствора, можно записать

$$[\text{A}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+],$$

или

$$C_a + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+].$$

Подставляя из последнего выражения концентрацию $[\text{OH}^-]$ в уравнение равновесия для воды, находим

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+]([\text{H}_3\text{O}^+] - C_a).$$

Уравнение для определения концентрации ионов гидроксония выглядит так:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - C_a[\text{H}_3\text{O}^+] - K_w = 0.$$

Отсюда получаем

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_a/2 + (C_a^2/4 + K_w)^{1/2}.$$

Если $C_a/2 \gg \sqrt{K_w}$, то концентрацию H_3O^+ можно рассчитать с учетом членов первого порядка малости по формуле

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_a + K_w/C_a.$$

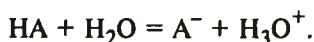
Если считать, что $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_a$, то погрешность этого приближения составляет $K_w/C_a \cdot 100\%$. Например, если для растворов при 25°C концентрация сильной кислоты равна 10^{-6} моль/л, то погрешность пренебрежением диссоциации воды составляет всего 1% при расчете концентрации H_3O^+ . Следовательно, если концентрация сильной кислоты меньше 10^{-6} моль/л, то концентрацию H_3O^+ следует рассчитывать по точной формуле. В ином случае можно принять, что

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_a.$$

12.9.4. Диссоциация слабой кислоты

На практике, особенно в биохимии, нередко приходится иметь дело с водными растворами слабых кислот.

Рассмотрим диссоциацию слабой кислоты HA:



В этом случае необходимо рассчитать концентрации четырех частиц в водном растворе: H_3O^+ , OH^- , A^- , AH . Для этого необходимо использовать четыре уравнения: уравнение диссоциации кислоты, уравнение диссоциации воды, уравнение материального баланса для кислоты и уравнение электронейтральности:

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}],$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-],$$

$$C_a = [\text{A}^-] + [\text{HA}],$$

$$[\text{A}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+].$$

Разрешая эти уравнения относительно $[\text{H}_3\text{O}^+]$, находим уравнение для расчета его концентрации:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + K_a[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - (K_w + K_a C_a)[\text{H}_3\text{O}^+] - K_a K_w = 0.$$

Рассмотрим, когда можно пренебречь диссоциацией воды. С этой целью преобразуем последнее уравнение к виду

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_w + K_a C_a \{ [\text{H}_3\text{O}^+] / ([\text{H}_3\text{O}^+] + K_a) \}.$$

Правая часть этого выражения состоит из двух слагаемых: первое содержит параметры диссоциации воды, а второе – кислоты.

Обратим внимание, что всегда для выражения в фигурных скобках справедливо соотношение

$$[\text{H}_3\text{O}^+] / ([\text{H}_3\text{O}^+] + K_a) \leq 1.$$

Рассмотрим ситуацию, когда

$$K_w \gg K_a C_a.$$

Следовательно, концентрация ионов H_3O^+ в нулевом приближении может быть рассчитана практически без учета слабой кислоты:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx \sqrt{K_w}.$$

Следующие поправки в расчете зависят от соотношения между K_a и $\sqrt{K_w}$.

Если

$$K_a \ll \sqrt{K_w}$$

и, следовательно,

$$K_a \ll [\text{H}_3\text{O}^+],$$

то

$$[\text{H}_3\text{O}^+] / ([\text{H}_3\text{O}^+] + K_a) \approx 1$$

и

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_w + K_a C_a)^{1/2} \approx \sqrt{K_w} + 0,5 K_a C_a / \sqrt{K_w}.$$

Концентрации остальных частиц и степень диссоциации α равны:

$$[\text{OH}^-] \approx \sqrt{K_w} - 0,5 K_a C_a / \sqrt{K_w},$$

$$[\text{A}^-] \approx K_a C_a / \sqrt{K_w},$$

$$\alpha \approx K_a / K_w.$$

В этом случае степень диссоциации кислоты существенно меньше единицы.

Если

$$K_a \gg \sqrt{K_w}$$

и поскольку концентрация протонов примерно равна $\sqrt{K_w}$, то и

$$K_a \gg [\text{H}_3\text{O}^+].$$

Тогда уравнение третьего порядка для определения концентрации протонов принимает вид

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_w + C_a [\text{H}_3\text{O}^+].$$

Решая его, получаем

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,5C_a + (K_w + 0,25C_a^2)^{1/2} \approx \sqrt{K_w} + 0,5C_a$$

и

$$[\text{OH}^-] \approx \sqrt{K_w} - 0,5C_a, [\text{A}^-] \approx C_a, \alpha \approx 1.$$

В этом случае степень диссоциации кислоты равна единице. Влияние диссоциации кислоты и диссоциации воды на pH аддитивно, но вклад кислоты в pH составляет 50% от максимально возможного вклада. Это связано с тем, что кислота, диссоциируя, меняет соотношение между H_3O^+ и OH^- . В результате половина протонов от кислоты расходуется на нейтрализацию ионов OH^- , так как при

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w}$$

внесение в систему протона требует уничтожения гидроксила.

Рассмотрим теперь ситуацию с

$$K_w \ll K_a C_a \{([\text{H}_3\text{O}^+]/([\text{H}_3\text{O}^+] + K_a))\}.$$

Так как выражение в фигурных скобках всегда меньше единицы, всегда выполняется неравенство

$$K_w \ll K_a C_a.$$

Здесь возможны три случая:

1) $K_a \gg \sqrt{K_w}$, $C_a \ll \sqrt{K_w}$;

2) $K_a \ll \sqrt{K_w}$, $C_a \gg \sqrt{K_w}$;

3) $K_a \gg \sqrt{K_w}$, $C_a \gg \sqrt{K_w}$.

В первом случае концентрация кислоты мала и, следовательно, $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll K_a$.

Уравнение для расчета $[\text{H}_3\text{O}^+]$ имеет вид

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_w + C_a[\text{H}_3\text{O}^+].$$

Тогда кислотность среды будет определяться главным образом диссоциацией воды, и для концентраций частиц и степени диссоциации получим

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx \sqrt{K_w} + 0,5C_a, [\text{OH}^-] \approx \sqrt{K_w} - 0,5C_a,$$

$$[\text{A}^-] \approx C, \alpha \approx 1.$$

Во втором случае диссоциацией воды можно пренебречь, так как

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \gg K_a$$

и

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_w + K_a C_a)^{1/2} \approx (K_a C_a)^{1/2},$$

а также

$$[\text{OH}^-] \approx K_w / (K_a C_a)^{1/2}, \quad [\text{A}^-] \approx (K_a C_a)^{1/2}, \quad \alpha \approx (K_a / C_a)^{1/2}.$$

В третьем случае, наиболее часто встречающемся на практике, можно пренебречь величиной K_w по сравнению с $K_a C_a \{[\text{H}_3\text{O}^+] / ([\text{H}_3\text{O}^+] + K_a)\}$. Действительно, предположим, что $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg K_a$. Тогда условие

$$K_w \ll K_a C_a \{[\text{H}_3\text{O}^+] / ([\text{H}_3\text{O}^+] + K_a)\}$$

превращается в исходное для рассматриваемого случая $K_w \ll K_a C_a$.

В другом предельном случае, когда $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll K_a$, необходимо сравнить величины K_w и $C_a [\text{H}_3\text{O}^+]$. Но в этой ситуации концентрация протонов при наличии кислоты всегда больше $\sqrt{K_w}$, а так как $C_a \gg \sqrt{K_w}$, то и $K_w \ll K_a C_a$. Таким образом, диссоциацией воды можно пренебречь всегда. В итоге получаем уравнение

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a C_a / ([\text{H}_3\text{O}^+] + K_a).$$

Разрешая его, находим

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = -0,5K_a + (K_a C_a + 0,25K_a^2)^{1/2},$$

$$[\text{OH}^-] \approx K_w / [\text{H}_3\text{O}^+],$$

$$[\text{A}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+], \quad \alpha \approx [\text{A}^-] / C_a \approx [\text{H}_3\text{O}^+] / C_a.$$

Для степени диссоциации кислоты α зачастую записывают уравнение

$$K_a = \alpha^2 C_a / (1 - \alpha).$$

Если

$$C_a \gg K_a,$$

то

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx (K_a C_a)^{1/2} - 0,5K_a \approx (K_a C_a)^{1/2},$$

$$[\text{OH}^-] \approx K_w / (K_a C_a)^{1/2},$$

$$[\text{A}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+] \approx (K_a C_a)^{1/2}, \quad \alpha \approx (K_a / C_a)^{1/2},$$

а если

$$C_a \ll K_a,$$

то

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx C_a.$$

Что касается концентраций остальных частиц и степени диссоциации электролита, то

$$[\text{OH}^-] \approx K_w / C_a, \quad [\text{A}^-] \approx C_a, \quad \alpha \approx 1.$$

Рассмотрим, например, диссоциацию уксусной кислоты при 25°C в растворе с концентрацией 0,1 моль/л:



В рассматриваемом случае

$$K_a C_a \gg K_w, \quad K_a \gg \sqrt{K_w}, \quad C_a \gg \sqrt{K_w}, \quad C_a \gg K_a.$$

Следовательно,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx (K_a C_a)^{1/2} = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Результаты по рассмотрению диссоциации слабой кислоты приведены в табл. 12.2.

Таблица 12.2. Диссоциация слабой кислоты

Соотношение между $K_a C_a$ и K_w	Соотношение между K_a , C_a и $\sqrt{K_w}$	Концентрации продуктов диссоциации кислот и воды
$K_a C_a \ll K_w$	$K_a \ll \sqrt{K_w}$	$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx \sqrt{K_w} + 0,5K_a C_a / \sqrt{K_w}$ $[\text{OH}^-] \approx \sqrt{K_w} - 0,5K_a C_a / \sqrt{K_w}$ $[\text{A}^-] \approx K_a C_a / \sqrt{K_w}$ $\alpha \approx K_a / \sqrt{K_w}$
	$K_a \gg \sqrt{K_w}$	$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx \sqrt{K_w} + 0,5C_a$ $[\text{OH}^-] \approx \sqrt{K_w} - 0,5C_a$ $[\text{A}^-] \approx C_a$ $\alpha \approx 1$
$K_a C_a \gg K_w$	$K_a \gg \sqrt{K_w}$ $C_a \ll \sqrt{K_w}$	$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx \sqrt{K_w} + 0,5C_a$ $[\text{OH}^-] \approx \sqrt{K_w} - 0,5C_a$ $[\text{A}^-] \approx C_a$ $\alpha \approx 1$
	$K_a \ll \sqrt{K_w}$ $C_a \gg \sqrt{K_w}$	$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_w + K_a C_a)^{1/2} \approx (K_a C_a)^{1/2}$ $[\text{OH}^-] \approx K_w / (K_a C_a)^{1/2}$ $[\text{A}^-] \approx (K_a C_a)^{1/2}$ $\alpha \approx (K_a / C_a)^{1/2}$
$K_a C_a \gg K_w$	$K_a \gg \sqrt{K_w}$ $C_a \gg \sqrt{K_w}$	$[\text{H}_3\text{O}^+] = -0,5K_a + (K_a C_a + 0,25K_a^2)^{1/2}$ $[\text{OH}^-] \approx K_w / [\text{H}_3\text{O}^+]$ $[\text{A}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]$ $\alpha \approx [\text{A}^-] / C_a \approx [\text{H}_3\text{O}^+] / C_a$ $K_a = \alpha^2 C_a / (1 - \alpha)$
	$K_a \gg \sqrt{K_w}$ $C_a \gg \sqrt{K_w}$ $C_a \gg K_a$	$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx (K_a C_a)^{1/2} - 0,5K_a \approx (K_a C_a)^{1/2}$ $[\text{OH}^-] \approx K_w / (K_a C_a)^{1/2}$ $[\text{A}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+] \approx (K_a C_a)^{1/2}$ $\alpha \approx (K_a / C_a)^{1/2}$
$K_a C_a \gg K_w$	$K_a \gg \sqrt{K_w}$ $C_a \gg \sqrt{K_w}$ $C_a \ll K_a$	$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx C_a$ $[\text{OH}^-] \approx K_w / C_a$ $[\text{A}^-] \approx C_a$ $\alpha \approx 1$

12.9.5. Смесь двух сильных кислот

Пусть концентрации кислот равны C_1 и C_2 соответственно. Будем считать, что

$$C_1, C_2 \gg \sqrt{K_w}.$$

В этой ситуации

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_1 + C_2.$$

12.9.6. Смесь сильной и слабой кислот

Пусть сильная кислота имеет концентрацию C_1 , а слабая (НА) – C_2 . Уравнение для определения равновесного состава легко следует из равновесия для диссоциации слабой кислоты:

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]/[\text{НА}] = (C_1 + [\text{A}^-])[\text{A}^-] / (C_2 - [\text{A}^-]).$$

Отсюда находим:

$$[\text{A}^-]^2 + [\text{A}^-](C_1 + K_a) - K_a C_2 = 0.$$

Решая это уравнение, находим величину $[\text{A}^-]$ и остальные величины.

12.9.7. Диссоциация двухосновной кислоты, сильной по первой ступени и слабой по второй

Этот случай сводится к предыдущему, где нужно считать, что $C_1 = C_2$.

12.9.8. Смесь сильной кислоты и сильного основания

В этом случае сильная кислота создает высокую концентрацию частиц H_3O^+ , а сильное основание создает повышенную концентрацию частиц OH^- . Это означает, что равновесие диссоциации воды нарушено, и поэтому происходит реакция нейтрализации. В равновесной ситуации среда будет или кислой, или щелочной, в зависимости от соотношения между концентрациями сильного основания и сильной кислоты в исходном растворе.

12.9.9. Буферные растворы

Растворы слабых кислот (оснований) с солями этих же кислот (оснований), но с катионом сильных оснований (кислот) образуют буферные растворы. Буферный раствор характерен тем, что его рН слабо реагирует на разбавление и на добавки кислот и оснований. Типичной буферной смесью является смесь $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ с концентрациями около 0,1 моль/л. В этом случае концентрация аниона практически полностью определяется исходной концентрацией соли, которая нацело продиссоциирована, а концентрация непродиссоциированной формы кислоты практически полностью определяется исходной концентрацией кислоты. В итоге получаем

$$K_a = [\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{соли}} [\text{H}_3\text{O}^+]/C_{\text{кислоты}}.$$

Отсюда установившееся значение рН раствора в целом определяется уравнением

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg(C_{\text{соли}}/C_{\text{кислоты}}).$$

Последнее уравнение называется **уравнением Гендерсона**. Видно, что разбавление приготовленного буферного раствора вообще не должно сказываться на вели-

чине pH раствора. Если, например, в буферный раствор добавить кислоты HCl в концентрации, меньшей $C_{\text{соли}}$ и $C_{\text{кислоты}}$, это приведет к тому, что протон добавленной сильной кислоты свяжет анион CH_3COO^- и, следовательно, концентрация недиссоциированной кислоты возрастет на величину концентрации хлороводородной кислоты, а концентрация анионов уменьшится. Следовательно,

$$\text{pH} = \text{p}K + \lg\left(\frac{C_{\text{соли}} - [\text{HCl}]}{C_{\text{кислоты}} + [\text{HCl}]}\right).$$

Видно, что если концентрация HCl составит 0,01 M, то при pH исходного раствора 4,75 изменение pH составит всего 0,087.

Глава 13

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Химические процессы можно непосредственно использовать для получения электрической энергии с помощью электрохимических элементов. В отличие от других химических систем в электрохимических элементах реакции окисления и восстановления разделены пространственно. Это позволяет управлять химическими реакциями на электродах и получать разнообразные химические продукты. Кроме того, электрохимические элементы широко применяют для расчета термодинамических параметров индивидуальных веществ, а также в различных измерениях, например концентраций, pH и т.д.

13.1. Классификация электродов

Под электродом понимают проводник, погруженный в электролит. Электролит может быть жидким, твердым и т.д. Каждый электрод характеризуется электродным межфазным потенциалом — разностью электростатических потенциалов (или напряжений) между электродом и находящимся в контакте с ним электролитом. Электродные потенциалы измеряются в вольтах (В).

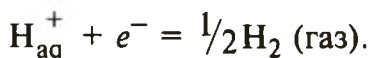
Электроды классифицируют по химической природе веществ, участвующих в электродном процессе.

Электроды первого рода — системы, у которых значение электродных потенциалов зависит от активности окисленной (или восстановленной) формы.

К таким электродам относятся металлы, погруженные в раствор, содержащий ионы этого же металла. Например, серебро, опущенное в раствор его растворимой соли AgNO_3 . На электроде происходит реакция

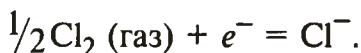


К электродам первого рода относится также водородный электрод, который представляет собой черненую платину, погруженную в раствор кислоты и обдуваемую потоком газообразного водорода. На электроде происходит реакция



Потенциал водородного электрода, у которого активность ионов водорода равна единице и летучесть газообразного водорода равна 1 бар, принимается за нуль отсчета стандартных электрохимических потенциалов. Такой электрод называют **нормальным водородным электродом** и обычно обозначают НВЭ.

Все приведенные выше электроды обратимы по отношению к катиону. Но существует небольшое количество электродов первого рода, обратимых по аниону, например, хлорный электрод, устроенный аналогично водородному. На нем протекает реакция



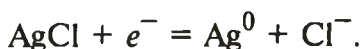
К электродам первого рода относятся также амальгамные электроды, в которых восстановленная форма вещества представляет собой металл, растворенный в металлической ртути. Например, в случае амальгамы таллия:



Для электродов первого рода принята запись в виде M^{n+} , M^0 или $\text{M}^{n+} | \text{M}^0$. Здесь M^{n+} — окисленная форма (Ох), M^0 — восстановленная форма (Red) вещества электрода (например, металл). Вертикальная черта обозначает границу раздела двух фаз.

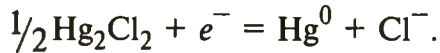
Электроды второго рода — системы, у которых значение электродных потенциалов не зависит от активности окисленной и восстановленной формы металла, а определяется активностью анионов, не принимающих участие в окислительно-восстановительных превращениях.

Такие электроды состоят из металла, покрытого его труднорастворимой солью и погруженного в раствор, содержащий анионы этой соли. Электрод обратим по отношению к аниону. Типичный электрод второго рода — хлорсеребряный электрод, который представляет собой металлическое серебро, покрытое осадком хлорида серебра и погруженное в раствор, содержащий анионы хлора. На этом электроде происходит окислительно-восстановительная реакция



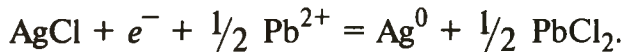
Концентрацию анионов в растворе можно сделать постоянной, если использовать насыщенный раствор хлорсодержащей соли, например KCl. Это позволяет использовать хлорсеребряный электрод в качестве очень точного и стабильного электрода сравнения.

В качестве электрода сравнения часто употребляют и каломельный электрод, на котором происходит реакция



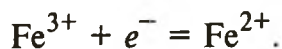
Для электродов второго рода принята запись в виде M^0, M_nX_m, X^- . Здесь M_nX_m — соль, гидроксид и т.д., нанесенные на металл, X^- — ион в растворе электролита.

Электроды третьего рода — системы, у которых значение электродного потенциала не зависит от активности окисленной и восстановленной формы, а определяется активностью катиона в растворе. Этот электрод состоит из металла, на котором осаждены две труднорастворимые соли. Например, серебро, покрытое сначала хлоридом серебра, а затем хлоридом свинца. Электрод погружен в раствор растворимой соли свинца, например PbNO_3 . На этом электроде идет процесс



Для электродов третьего рода принята запись в виде $M_{(1)}^0, M_{1n}X_m, M_{2k}Y_1, M_{(2)}^{k+}$ или $M^0 | M_{1n}X_m | M_{2k}Y_1 | M_{(2)}^{k+}$. Здесь $M_{1n}X_m$ и $M_{2k}Y_1$ — труднорастворимые соли первого и второго металлов, нанесенные на первый металл; $M_{(2)}^{k+}$ — катион второго металла в растворе электролита.

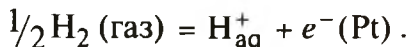
Встречаются **окислительно-восстановительные электроды**, значение электродного потенциала которых зависит от активности окисленной и восстановленной формы ионов в растворе. Этот электрод состоит обычно из металла (платина, палладий и т.д.), инертного в отношении окислительно-восстановительных превращений и погруженного в раствор, содержащий ионы как высшей, так и низшей форм окисления. Например,



При обозначении окислительно-восстановительного электрода указывают природу нейтрального металла в виде Ox, Red (Pt), например $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}(\text{Pt})$.

13.2. Механизм образования электродных потенциалов

Механизм образования электродных потенциалов рассмотрим на примере водородного электрода. На этом электроде молекула водорода диссоциирует с образованием протона в растворе и электрона в платине:



При этом металлическая платина заряжается отрицательно, а раствор — положительно, вследствие чего возникает разность потенциалов между платиной и раствором. Поэтому при рассмотрении равновесия для приведенной реакции диссоциации необходимо учесть, что H^+ , покидая платину, совершает работу против электрических сил. Таким образом, в равновесии

$$\frac{1}{2} \mu(\text{H}_2) = \mu(\text{H}_{\text{aq}}^+) + \mu[e(\text{Pt})],$$

где $\mu[e(\text{Pt})]$ — химический потенциал электрона в платине, член $\mu[e(\text{Pt})]$ связан с контактной разностью потенциалов. Более детально он будет рассмотрен позднее.

Раскрывая это выражение, получим

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \mu^\circ(\text{H}_2) + \frac{1}{2} RT \ln f(\text{H}_2) = \\ & = \mu^\circ(\text{H}^+) + RT \ln a(\text{H}^+) + nF[\varphi(\text{p}) - \varphi(\text{Pt})] + n\mu[e(\text{Pt})], \end{aligned}$$

где $\varphi(\text{Pt})$ — электрический потенциал платинового электрода; $\varphi(\text{p})$ — электрический потенциал раствора; $f(\text{H}_2)$ — летучесть газообразного водорода; $a(\text{H}^+)$ — активность катионов водорода в растворе; n — заряд протона или число электронов, участвующих в реакции; F — число Фарадея ($F = 96485$ Кл/моль).

При выводе этого выражения было учтено, что протон образуется сначала на поверхности платины, а затем переходит в раствор с совершением работы против сил электрического поля, которая описывается слагаемым

$$n F [\varphi(\text{p}) - \varphi(\text{Pt})].$$

Для разности $\varphi(\text{Pt}) - \varphi(\text{p})$ находим:

$$\begin{aligned} \varphi(\text{Pt}) - \varphi(\text{p}) &= \frac{\mu^\circ(\text{H}^+) + n\mu[e(\text{Pt})] - \frac{1}{2} \mu^\circ(\text{H}_2)}{nF} + \\ &+ \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{H}^+)}{\sqrt{f(\text{H}_2)}} = \varphi^\circ(\text{H}_2) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{H}^+)}{\sqrt{f(\text{H}_2)}} + \frac{\mu[e(\text{Pt})]}{F}, \end{aligned} \quad (13.1)$$

где

$$\varphi^\circ(\text{H}_2) = \frac{\mu^\circ(\text{H}^+) - 1/2\mu^\circ(\text{H}_2)}{nF} \quad (13.2)$$

представляет собой стандартный электродный потенциал водородного электрода, принимаемый равным нулю для указанных выше стандартных условий.

Полагая, что для газообразного водорода летучесть и давление совпадают, находим

$$\begin{aligned} \varphi(\text{Pt}) - \varphi(\text{p}) &= \varphi^\circ(\text{H}_2) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{H}^+)}{\sqrt{P(\text{H}_2)}} + \frac{\mu[e(\text{Pt})]}{F} = \\ &= \varphi(\text{H}_2) + \frac{\mu[e(\text{Pt})]}{F}, \end{aligned} \quad (13.3)$$

где $P(\text{H}_2)$ — давление водорода.

Величину

$$\varphi(\text{H}_2) = \varphi^\circ(\text{H}_2) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{H}^+)}{\sqrt{P(\text{H}_2)}} \quad (13.4)$$

обычно называют **потенциалом полуэлемента**, или **электродным потенциалом**. Эту величину записывают в общем виде

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}, \quad (13.5)$$

где $a(\text{Ox})$ и $a(\text{Red})$ — активности восстановленной и окисленной форм ионов в растворе соответственно. Для температуры 298,15 К значение RT/F равно 0,02569 В.

В рассмотренном выше случае окисленной формой является протон, а восстановленной — молекулярный водород. Выражение (13.5) для потенциала полуэлемента носит общий характер.

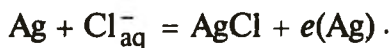
В случае электродов первого рода, на которых протекает реакция



Под величиной φ° понимают

$$\varphi^\circ = [\mu^\circ(\text{M}^{n+}) - \mu^\circ(\text{M})] / nF. \quad (13.6)$$

Рассмотрим потенциал электродов второго рода на примере хлорсеребряного электрода, на котором идет реакция



В результате электрод заряжается отрицательно, а раствор — положительно, но не за счет перехода ионов Ag^+ в раствор, а за счет ухода из объема раствора на хлорсеребряный электрод анионов хлора. На перенос анионов хлора из раствора к электроду затрачивается работа против сил электрического поля, равная

$$Z(\text{Cl}^-)F [\varphi(\text{Ag}) - \varphi(\text{p})],$$

где $Z(\text{Cl}^-)$ — заряд аниона хлора, равный -1 .

Если опять ввести число электронов n , участвующих в процессе переноса анионов хлора, то последнее выражение примет вид

$$-nF[\varphi(\text{Ag}) - \varphi(\text{p})].$$

Приравнивая химические потенциалы, получаем

$$\begin{aligned} \mu^\circ(\text{Ag}) + RT \ln a(\text{Ag}) + \mu^\circ(\text{Cl}_{\text{aq}}^-) + RT \ln a(\text{Cl}_{\text{aq}}^-) = \\ = \mu^\circ(\text{AgCl}) + RT \ln a(\text{AgCl}) - nF[\varphi(\text{Ag}) - \varphi(\text{p})] + n\mu[e(\text{Ag})]. \end{aligned}$$

Для величины $\varphi(\text{Ag}) - \varphi(\text{p})$ находим

$$\begin{aligned} \varphi(\text{Ag}) - \varphi(\text{p}) = \frac{\mu^\circ(\text{AgCl}) - \mu^\circ(\text{Ag}) - \mu^\circ(\text{Cl}_{\text{aq}}^-) + n\mu[e(\text{Ag})]}{nF} + \\ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{AgCl})}{a(\text{Cl}_{\text{aq}}^-)a(\text{Ag})} = \varphi^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{AgCl})}{a(\text{Cl}_{\text{aq}}^-)a(\text{Ag})} + \frac{\mu[e(\text{Ag})]}{F}, \quad (13.7) \end{aligned}$$

где

$$\varphi^\circ = \frac{\mu^\circ(\text{AgCl}) - \mu^\circ(\text{Ag}) - \mu^\circ(\text{Cl}_{\text{aq}}^-)}{nF}. \quad (13.8)$$

Эта величина называется **стандартным электродным потенциалом хлорсеребряного электрода**, ее определяют относительно стандартного водородного электрода.

Отметим, что в случае хлорсеребряного электрода в большинстве случаев полагают, что активности твердых тел равны единице. Тогда

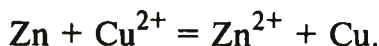
$$\varphi(\text{Ag}) - \varphi(\text{p}) = \varphi^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{AgCl})}{a(\text{Cl}_{\text{aq}}^-)} = \varphi^\circ - \frac{RT}{nF} \ln a \text{Cl}_{\text{aq}}^-. \quad (13.9)$$

Аналогичным образом вводят значения стандартных электродных потенциалов для любых электродов. Их значения приводятся в таблицах. Стандартные электродные потенциалы для разных электродных процессов (пар реагентов) могут варьироваться в до-

статочны широких пределах, например от $E^0_{\text{Li}^+/\text{Li}^0} = -3,045 \text{ В}$ до $E^0_{\text{Pu}^{3+}/\text{Pu}^0} = +2,03 \text{ В}$. Металлы, у которых стандартный электродный потенциал меньше нуля, способны вытеснять водород из растворов кислот.

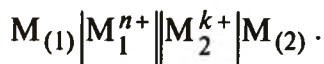
13.3. Напряжение гальванического элемента

Под гальваническим элементом понимают два электрода, соединенных проводником. Классическим примером гальванического элемента является элемент Даниеля—Якоби, в котором протекает реакция



Напряжение гальванического элемента — это предельное значение разности электродных потенциалов (напряжений) $\varphi_{\text{п}}$ — $\varphi_{\text{л}}$ при токе через элемент, стремящемся к нулю. В этом определении $\varphi_{\text{п}}$ ($\varphi_{\text{л}}$) — электродный потенциал правого (левого) электрода.

Создадим гальванический элемент из двух электродов первого рода:



Обычно слева принято записывать электрод с более отрицательным значением φ° . Одинарная вертикальная черта означает границу раздела фаз. Внутри одной фазы присутствующие вещества записывают через запятую. Двойная черта означает жидкостное соединение двух электролитов, которое осуществляется обычно с помощью различных электропроводящих мостиков.

Исходя из общей формулы (13.5), запишем выражения для потенциалов обоих электродов:

$$\varphi_1 = \varphi_1^{\circ} + \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{a_1(\text{Ox})}{a_1(\text{Red})}, \quad \varphi_2 = \varphi_2^{\circ} + \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{a_2(\text{Ox})}{a_2(\text{Red})},$$

где n_1 и n_2 — число электронов, переносимых к электродам.

Напряжение гальванического элемента определяется разностью величин φ_1 и φ_2 :

$$E = \varphi_2 - \varphi_1 = \varphi_2^{\circ} - \varphi_1^{\circ} + \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{a_2(\text{Ox})}{a_2(\text{Red})} - \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{a_1(\text{Ox})}{a_1(\text{Red})} = E^* + \frac{RT}{n_1 n_2 F} \ln \frac{a_2^{Z_1}(\text{Ox}) a_1^{Z_2}(\text{Red})}{a_2^{Z_1}(\text{Red}) a_1^{Z_2}(\text{Ox})}, \quad (13.10)$$

где

$$E^* = E^0 + \mu[e(M_{(2)})] - \mu[e(M_{(1)})] / F. \quad (13.11)$$

Величину E^0 называют стандартной разностью электродных потенциалов:

$$E^0 = \frac{\mu_2^\circ(M_{(2)}^{k+}) - \mu^\circ(M_{(2)})}{n_2 F} - \frac{\mu_1^\circ(M_{(1)}^{n+}) - \mu^\circ(M_{(1)})}{n_1 F}. \quad (13.12)$$

Каждое слагаемое в правой части представляет собой значение стандартного электродного потенциала, приведенного к одному электрону.

Последний член в формуле (13.11) связан с контактной разностью потенциалов двух металлов, которая не входит в расчеты термодинамических параметров реакций, протекающих в гальваническом элементе. Поэтому его всегда опускают. Экспериментально исключение контактной разности потенциалов из величины напряжения элемента достигается исследованием электродных реакций в элементах с "правильно разомкнутой цепью", в которых измерение разности потенциалов двух электродов проводится между одинаковыми металлами. Например, к металлу $M_{(2)}$ присоединяют первый металл $M_{(1)}$, и к измерительному прибору подсоединяют проводники, сделанные из первого металла.

Напряжение гальванического элемента записывают в виде:

$$E = E^0 + \frac{RT}{n_1 n_2 F} \ln \frac{a_2^{Z_1}(\text{Ox}) a_1^{Z_2}(\text{Red})}{a_1^{Z_1}(\text{Red}) a_2^{Z_2}(\text{Ox})}. \quad (13.13)$$

Уравнение (13.13) называется **уравнением Нернста**. Оно играет важную роль при описании электрохимических процессов. С помощью этого уравнения рассчитывают термодинамические параметры электрохимических реакций.

13.4. Типы электрических цепей в гальванических элементах

Гальванический элемент, предназначенный для получения электрической работы, представляет собой замкнутую электрическую цепь. Гальванические элементы могут состоять из электродов, погруженных в один и тот же электролит или в электролиты разной природы. В зависимости от того, имеет ли место перенос ионов через жидкостную границу, электрические цепи называют цепями без переноса и с переносом.

Цепь без переноса — это цепь без жидкостной границы, например



Здесь оба электрода погружены в один и тот же раствор. **Цепь с переносом** — это цепь с жидкостной границей, например $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}||\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$: здесь элементы погружены в растворы различной природы. Контакт между двумя растворами обеспечивается с помощью специальных приспособлений, например солевым мостиком, состоящим из трубки, заполненной смесью влажного желобразного вещества агар-агара с солью сильного электролита (KNO_3).

Цепь может быть концентрационной. Работа элементов с такой цепью осуществляется за счет выравнивания концентраций электролита. Эти цепи могут быть как с переносом, так и без переноса. Например, элемент



представляет собой цепь с переносом. Соединение двух растворов разной концентрации может осуществляться как с помощью солевого мостика, так и с помощью мембраны, пропускающей только ионы серебра.

Примером концентрационной цепи без переноса может служить элемент



где C_1 и C_2 — концентрации электролита.

13.5. Использование электродных потенциалов для определения термодинамических величин

Гальванические элементы являются удобным инструментом для экспериментального определения термодинамических параметров индивидуальных веществ и химических реакций. Процессы в гальванических элементах обратимы, и электроды могут работать как в качестве катодов, так и в качестве анодов, в зависимости от типа составленной пары. Существенно, что электрохимические элементы совершают полезную работу практически без работы расширения.

13.5.1. Определение стандартного электродного потенциала E^0

Рассмотрим процедуру определения E^0 на примере хлорсеребряного электрода. Для этого составим цепь без переноса, в которой хлорсеребряный и водородный электроды погружены в раствор HCl. Согласно (13.4) и (13.9), напряжение элемента равно

$$\varphi(\text{Ag}) - \varphi(\text{H}_2) = \varphi^\circ(\text{Ag}) - \varphi^\circ(\text{H}_2) + \frac{RT}{F} \ln \frac{\sqrt{P}}{a(\text{Cl}_{\text{aq}}^-)a(\text{H}_{\text{aq}}^+)}.$$

Будем считать, что давление водорода в водородном электроде поддерживается постоянным и равным 1 бар. Тогда напряжение элемента

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a(\text{Cl}_{\text{aq}}^-)a(\text{H}_{\text{aq}}^+) = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a(\text{HCl}),$$

где $a(\text{HCl}) = a(\text{Cl}_{\text{aq}}^-)a(\text{H}_{\text{aq}}^+)$ — активность раствора хлороводородной кислоты.

Переходя к концентрациям и считая HCl сильным электролитом, получаем

$$E = E^0 - (2RT/F)\ln C - (2RT/F)\ln \gamma_{\pm} \quad (13.14)$$

В соответствии с уравнением Дебая—Хюккеля можно записать

$$\ln \gamma_{\pm} = -A\sqrt{C} + f(C), \quad (13.15)$$

где $f(C)$ — некоторая функция, которая отражает отклонение величин $\ln \gamma_{\pm}$ от предельного из уравнения Дебая—Хюккеля.

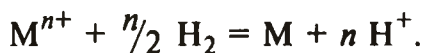
Таким образом,

$$E + (2RT/F)(\ln C - A\sqrt{C}) = E^0 - \frac{2RT}{F} f(C).$$

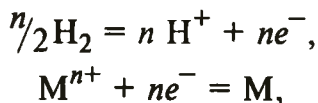
Отсюда видно, что, рассматривая величину $E + (2RT/F) \times (\ln C - A\sqrt{C})$ как функцию от C и экстраполируя полученную зависимость к $C = 0$, легко найти значение E^0 .

13.5.2. Определение $\Delta_r G^\circ$, K , $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$, $\Delta_r C_p^\circ$, Q , W и γ_{\pm}

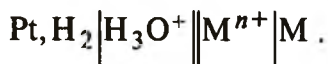
Рассмотрим процедуру нахождения $\Delta_r G^\circ$ на примере реакции восстановления ионов металла M^{n+} молекулярным водородом:



Эту реакцию можно представить в виде суммы двух электродных полуреакций:



происходящих на электродах в гальваническом элементе



Стандартная разность электродных потенциалов для рассматриваемого элемента равна

$$\begin{aligned} E^0 &= \varphi^0(\text{M}) - \varphi^0(\text{H}_2) = \\ &= \frac{\mu^0(\text{M}^{n+}) - \mu^0(\text{M})}{nF} - \frac{\mu^0(\text{H}_3\text{O}^+) - \frac{1}{2}\mu^0(\text{H}_2)}{F}. \end{aligned} \quad (13.16)$$

Изменение стандартной энергии Гиббса $\Delta_r G^0$ реакции восстановления ионов металла в растворе определяется выражением

$$\Delta_r G^0 = \mu^0(\text{M}) + n \mu^0(\text{H}^+) - \mu^0(\text{M}^{n+}) - \frac{n}{2} \mu^0(\text{H}_2). \quad (13.17)$$

Сравнивая выражения (13.16) и (13.17), находим

$$\Delta_r G^0 = -nFE^0. \quad (13.18)$$

Соответственно для константы равновесия реакции, происходящей в гальваническом элементе, получаем

$$\ln K = nFE^0/RT. \quad (13.19)$$

Измеряя в эксперименте зависимость E^0 от температуры, легко получить величины $\Delta_r S^0$ и $\Delta_r H^0$:

$$\begin{aligned} \Delta_r S^0 &= nF(\partial E^0/\partial T)_P, \\ \Delta_r H^0 &= \Delta_r G^0 + T\Delta_r S^0. \end{aligned}$$

Используя формулу

$$C_P = (\partial H/\partial T)_P,$$

для $\Delta_r C_P^0$ получаем

$$\Delta_r C_P^0 = nFT(\partial^2 E^0/\partial T^2)_P.$$

Для расчета теплоты химического процесса существенно, что в гальваническом элементе происходит равновесный процесс, для которого

$$Q = T\Delta_r S^\circ = nFT(\partial E^0/\partial T)_P.$$

Кроме того, в процессе функционирования гальванического элемента в условиях $P, T = \text{const}$ совершается полезная работа, равная

$$W' = -\Delta G(T, P) = nFE.$$

Коэффициенты активности определяют по уравнению (13.14). Измеряя в эксперименте E , используя значение E^0 и зная концентрации растворов, в которые опущены электроды, можно рассчитать коэффициенты активности.

13.5.3. Определение ионного произведения воды

Для определения ионного произведения воды можно использовать цепь



Если давление водорода равно 1 бар, то напряжение элемента будет описываться выражением

$$E = E^0 - (RT/F)\ln[a(\text{Cl}^-_{\text{aq}})a(\text{H}^+)].$$

Величину $a(\text{H}^+_{\text{aq}})$ можно выразить через ионное произведение воды:

$$a(\text{H}^+_{\text{aq}}) = K_w/a(\text{OH}^-_{\text{aq}}).$$

Тогда

$$\begin{aligned} E &= E^0 - (RT/F)\ln[a(\text{Cl}^-_{\text{aq}})K_w/a(\text{OH}^-)] = \\ &= E^0 - (RT/F)\ln K_w - (RT/F)\ln[a(\text{Cl}^-_{\text{aq}})/a(\text{OH}^-)]. \end{aligned}$$

Если концентрация NaCl равна концентрации NaOH , то в области применимости предельного уравнения Дебая—Хюккеля можно положить $a(\text{Cl}^-_{\text{aq}}) \approx a(\text{OH}^-)$.

В этом случае

$$E = E^0 - (RT/F)\ln K_w.$$

Таким образом, значение K_w можно определить, экстраполируя измеряемые значения напряжения гальванического элемента E к нулевым концентрациям NaOH и NaCl при условии их равенства.

Аналогичным образом с помощью гальванических элементов определяют константы диссоциации слабых кислот и слабых оснований.

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Существенную роль в химии, природе и технике играют дисперсные системы и связанные с ними явления. **Дисперсной системой** называют двух- или многофазную гетерогенную систему с сильно развитой поверхностью между фазами, одна из которых представляет собой **дисперсионную среду**, а другая (меньшая по количеству, с малыми частицами) — **дисперсную фазу**.

Дисперсные частицы с размерами порядка десятков и сотен нанометров в последние годы принято называть наночастицами. Существенно, что многие свойства наночастиц обычно оказывается возможным описывать на языке термодинамики дисперсных фаз, не рассматривая атомную природу вещества. Лишь при размерах частиц в несколько нанометров и менее, когда наночастицы уже обычно называют **кластерами** атомов или молекул, при обсуждении физико-химических свойств становится необходимым учитывать квантовые эффекты.

14.1. Классификация дисперсных систем.

Поверхностное натяжение

По агрегатному состоянию различают следующие основные типы дисперсных систем (дисперсная фаза — дисперсионная среда):

эмульсии — жидкости в жидкости;

золи — твердые частицы в большом количестве жидкости; при этом золи с размерами частиц $< 10^3$ нм представляют собой **коллоиды**, с более крупными частицами — **суспензии**;

аэрозоли — частицы конденсированной фазы в газе;

гели — структурированные коллоидные системы с жидкой дисперсионной средой;

пены — большое количество газа в жидкости, и т.д.

Принципиальной особенностью дисперсных систем является наличие развитой межфазной границы (поверхности), и термодинамические характеристики вещества, находящегося на этой границе, существенно отличаются от соответствующих характеристик вещества внутри фазы.

Дело в том, что на молекулы, находящиеся на поверхности, действуют силы, втягивающие их внутрь, в то время как в объеме равнодействующая сил, действующих на молекулу, в среднем равна нулю. Поэтому при диспергировании системы приходится затрачивать определенную работу по разрыву ван-дер-ваальсовых связей внутри объемной фазы. Следовательно, диспергирование

сопровождается ростом внутренней энергии системы. Ясно, что такое увеличение потенциальной энергии системы пропорционально поверхности дисперсной фазы, и поэтому обычно говорят о **поверхностной энергии**. Роль поверхностной энергии исключительно велика для малых частиц, в которых значительна доля молекул, находящихся на поверхности. Для образцов макроскопического размера вкладом энергии поверхности можно пренебречь по сравнению с энергетическими характеристиками всей системы.

Нетрудно оценить характерный размер частиц дисперсной фазы, при котором можно ожидать заметное проявление эффектов поверхности. Так, если частицы имеют характерный радиус R , а размер молекул фазообразующего вещества равен a , то объем $V_{\text{пов}}$, занимаемый частицами, находящимися непосредственно в приповерхностном слое, будет составлять

$$V_{\text{пов}} \sim 4\pi R^2 a.$$

Поскольку при этом объем $V_{\text{общ}}$ частицы равен

$$V_{\text{общ}} = \frac{4}{3}\pi R^3,$$

доля вещества, находящегося непосредственно на поверхности, составляет

$$V_{\text{пов}}/V_{\text{общ}} \approx 3a/R.$$

Очевидно, что при типичных значениях $a \approx 10 \text{ \AA} = 1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ уже при размере частиц $R \approx 1000 \text{ \AA} = 100 \text{ нм} = 0,1 \text{ мкм}$ на поверхности будет находиться 3% вещества дисперсной фазы.

Молекулы на поверхности образуют особый слой, который можно назвать **поверхностной пленкой**. Эту пленку нередко выделяют в отдельную поверхностную фазу. Поверхностная фаза отличается рядом своих свойств от объемной фазы — например, по способности адсорбировать и растворять примесные вещества. Поэтому рассмотрение поверхностных явлений представляет существенный интерес.

Трудность заключается в том, как очертить границы поверхностной фазы. Чтобы избежать этой трудности, вводят понятие **избытка** той или иной величины (**избыточной функции**) в поверхностном слое. Избыточные поверхностные функции будем помечать индексом “s”.

Рассмотрим понятие избыточной функции поверхностного слоя на примере плотности системы, состоящей из жидкости и ее пара. Вдали от поверхности раздела плотность каждой фазы постоянна. Вблизи поверхности раздела она может меняться. Введем

на единицу площади поверхности раздела избыточную функцию количества вещества n_s , которая представляет собой интеграл от разности двух величин:

$$n_s = \int_{-\infty}^{+\infty} [\rho(z) - \rho_{\text{ид}}(z)] dz,$$

где z — координата, перпендикулярная поверхности; $\rho(z)$ — реальная плотность в обеих фазах; $\rho_{\text{ид}}(z)$ — плотность вещества в идеальной системе, не учитывающей поверхностных эффектов.

Величина $\rho_{\text{ид}}(z)$ постоянна и равна плотности жидкости до границы раздела фаз, а затем она скачком уменьшается до постоянного значения плотности пара при бесконечном удалении от границы раздела. Рассчитанная таким образом величина n_s зависит от положения границы, на которой идеальная функция плотности скачком изменяется от одного значения до другого. Поэтому положение границы обычно выбирают в такой точке, в которой величина n_s обращается в нуль.

Аналогичным образом вводят избыточные поверхностные функции и других величин.

Количественно термодинамические особенности систем с развитой поверхностью раздела учитывают с помощью специальной величины σ , носящей название **поверхностного натяжения** (иногда эту величину называют также **избыточной поверхностной энергией**). Величина σ описывает изменение потенциала Гиббса системы вследствие наличия в ней межфазной границы с общей площадью S :

$$G = G_V + \sigma S, \quad (14.1)$$

где

$$\sigma = (\partial G / \partial S)_{P, T}, \quad (14.2)$$

G_V — потенциал Гиббса системы без учета межфазной границы.

В объеме механическая работа определяется как PdV , и произведенная системой работа считается положительной, если $dV > 0$. На поверхности наоборот: увеличение площади поверхности означает совершение работы над системой. Поэтому выражение для элементарной работы запишем в следующем виде:

$$\delta W = -\sigma dS. \quad (14.3)$$

В большинстве случаев поверхностное натяжение считают независимым от кривизны поверхности. Если работу выражать в Дж, а площадь в м^2 , то единица измерения σ — Дж/м², или Н/м. Последнее отражает тот факт, что, например, для систем типа жидкость/газ поверхностное натяжение можно измерять на “весах Ленгмюра” как

силу, действующую на жесткий тонкий элемент единичной длины, находящийся непосредственно на границе раздела двух фаз. Значения σ могут изменяться в очень больших пределах:

	Жидкий гелий	Вода	Бензол	Гексан	Жидкое золото
T, K	4	298	288	298	1300
$\sigma, мН/м$	0,22	71,99	28,22	17,89	1350

Поверхностная энергия обычно мала по сравнению с энергиями химических и фазовых превращений. Так, даже для золота в случае, когда все золото диспергировано до частиц размером $R = 10$ нм, и поэтому общая площадь межфазной границы в 1 см^3 системы составляет громадную величину $A \approx 1000 \text{ м}^2/\text{см}^3$, суммарная поверхностная энергия составит только $1,3 \text{ кДж/см}^3$ (или, что то же, 13 кДж на моль золота), т.е. более чем на порядок уступает типичным значениям ΔH для химических реакций.

Тем не менее поверхностное натяжение играет существенную роль во многих хорошо известных явлениях — например, в капиллярных, в тенденции к приобретению капельками жидкости формы шара (т.е. тела с минимальной геометрической поверхностью) и слипанию капелек, и т.п.

Явление **смачиваемости** твердых тел также определяется поверхностным натяжением. Рассмотрим трехфазную границу “газ—жидкость—твердое тело” (рис. 14.1). Переместим эту границу в направлении увеличения поверхности жидкости на величину dS . При этом потенциал Гиббса системы изменится на величину

$$dG = -\sigma_{г-тв}dS + \sigma_{г-ж}dS + \sigma_{ж-тв}dS,$$

где индексы у поверхностного натяжения относятся к соответствующим границам раздела.

Очевидно, что самопроизвольное смачивание произойдет при условии $dG < 0$, или, что то же,

$$\sigma_{г-ж} + \sigma_{ж-тв} - \sigma_{г-тв} < 0.$$

Чем меньше величина $\sigma_{ж-тв}$, тем лучше условия смачиваемости.

Рассматривая баланс сил на трехфазной границе, нетрудно найти значение угла **смачиваемости** θ :

$$\sigma_{г-тв} = \sigma_{ж-тв} + \sigma_{г-ж} \cos \theta.$$

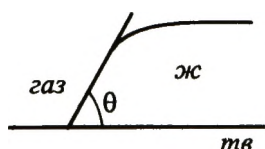


Рис. 14.1. Схема поверхностного натяжения на границе фаз

Это выражение называется **уравнением Юнга** и очень важно для описания капиллярных явлений. В природе и технике с капиллярными явлениями связаны, в частности,



Рис. 14.2. Влияние капиллярных сил на прочность тела, состоящего из дисперсных частиц

подъем жидкости к листьям по тонким сосудам растений, проникновение жидкостей в пористые тела, породы и материалы с трещинами, а также повышение механической прочности влажных песчаных грунтов за счет капиллярного слипания частиц. Отметим, что прочность таких грунтов имеет максимум в зависимости от содержания влаги (рис. 14.2).

Ряд веществ способен существенно изменять (как правило, снижать) поверхностное натяжение за счет преимущественного распределения молекул этих веществ на границе раздела фаз. Такие вещества называются **поверхностно-активными веществами (ПАВ)**, или **детергентами** (“разрушителями”), и широко используются. Типичными представителями ПАВ являются мыла (натриевые соли карбоновых кислот $C_8 - C_{16}$) и синтетические моющие средства (СМС).

Поверхностно-активные свойства веществ обусловлены **дифильностью** (или **амфифильностью**) их молекул. Так, молекулы мыл и СМС имеют гидрофобный углеводородный “хвост” и **гидрофильную “головку”** (диссоциирующую солевую, например карбонатную или сульфитную группировку, цвиттер-ионную группировку и т.п.). При этом за счет **гидрофобно-гидрофильных взаимодействий** в системах с водными растворами такие молекулы “выстраиваются” на поверхности раздела “водный раствор/гидрофобная твердая или не смешивающаяся с водой жидкая фаза”, ориентируя гидрофильные “головки” в сторону воды, а гидрофобный “хвост” — в сторону гидрофобной фазы (рис. 14.3).

Движущей силой такого выстраивания молекул ПАВ является снижение потенциала Гиббса за счет гидрофобно-гидрофильных взаимодействий. Одновременно происходит и снижение силы по-



Рис. 14.3. Схема действия ПАВ на границе гидрофильной и гидрофобной фаз

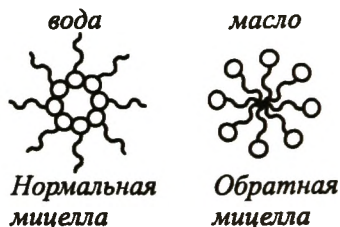


Рис. 14.4. Структура нормальных и обратных мицелл из амфифильных молекул

верхностного натяжения, увеличение смачиваемости твердой фазы и т.д.

На границе с воздухом ПАВ снижают $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ с $70 \cdot 10^{-3}$ до $25 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², т. е. до значения поверхностного натяжения жидких углеводородов. Аналогичное явление наблюдается на границе водный раствор ПАВ — углеводородная жидкость, что создает предпосылки для образования мелкодисперсных систем за счет возникновения структур типа мицелл, микроэмульсий, бислойных мембран, везикул (пузырьков) и т.п.

Мицеллами называют ассоциат из молекул ПАВ (обычно в количестве от нескольких десятков до нескольких десятков тысяч), ориентированных, например, в водных растворах гидрофобными “хвостами” друг к другу (нормальные мицеллы). В гидрофобных (неполярных) растворителях образуются обратные мицеллы (рис. 14.4).

Размер мицелл очень мал — от единиц до сотен нанометров. Мицеллы могут рассматриваться как предельное состояние эмульсий, когда внутри капелек практически не остается жидкой фазы.

Мицеллы обладают способностью сольubilизации (т.е. включения в свой состав) молекул и даже сверхмелких частиц поверхностно-инактивных веществ. Именно на этом основано моющее свойство мыла и СМС.

Поверхностно-активные вещества имеют колоссальное значение для феномена жизни, так как они образуют клеточные и другие мембраны и т.п.

14.2. Равновесие поверхностных фаз

Выделение поверхности раздела в особую поверхностную фазу не влияет на число степеней свободы термодинамической системы, поскольку увеличение числа фаз сопровождается таким же увеличением числа независимых параметров, в качестве которых необходимо рассматривать площади поверхностей раздела.

Принцип сохранения энергии для поверхностной фазы будет иметь вид

$$\delta Q_s = dU_s - \sigma dS, \quad (14.4)$$

где U_s — избыточная поверхностная функция внутренней энергии.

В случае равновесных процессов можно ввести энтропию для поверхностных фаз и по аналогии с объемными фазами записать:

$$dU_s = TdS_s + \sigma dS.$$

В отличие от площади S энтропию поверхностной фазы будем обозначать S_s .

В системах с переменным числом частиц необходимо учитывать дополнительные слагаемые, связанные с химическим потенциалом μ_{is} компонентов поверхностных фаз:

$$dU_s = TdS_s + \sigma dS + \sum \mu_{is} dn_{is}.$$

Необходимо отметить, что поверхностное натяжение σ нельзя рассматривать в качестве аналога давления, так как σ зависит только от физико-химических свойств поверхности раздела и не может изменяться произвольным образом. Поэтому

$$dH_s = dU_s = TdS_s + \sigma dS + \sum \mu_{is} dn_{is},$$

$$dG_s = dA_s = -S_s dT + \sigma dS + \sum \mu_{is} dn_{is}.$$

В условиях равновесия двух соседствующих фаз α и β и разделяющей их поверхностной фазы энергия Гельмгольца A всей системы постоянна:

$$A = A_\alpha + A_\beta + A_s = \text{const.}$$

Величина dA равна

$$\begin{aligned} dA &= dA_\alpha + dA_\beta + dA_s = \\ &= -S_\alpha dT - P_\alpha dV_\alpha + \sum \mu_{i\alpha} dn_{i\alpha} - S_\beta dT - P_\beta dV_\beta + \\ &+ \sum \mu_{i\beta} dn_{i\beta} - S_s dT + \sigma dS + \sum \mu_{is} dn_{is}. \end{aligned}$$

Из последнего уравнения следует, что в условиях постоянства температуры, объемов и величины поверхности раздела химические потенциалы компонентов равны между собой:

$$\mu_{i\alpha} = \mu_{i\beta} = \mu_{is}. \quad (14.5)$$

Температуры всех фаз в равновесии также равны между собой.

Для дисперсных фаз с неплоскими границами раздела особое значение приобретает механическая устойчивость. Рассмотрим ус-

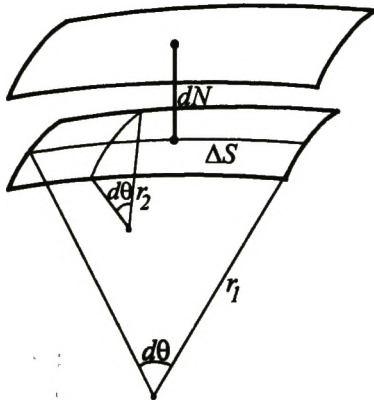


Рис. 14.5. К расчету элемента поверхности

ловие механического равновесия для искривленных поверхностей. Для этого обратимся к энергии Гельмгольца. Изменение dA в условиях $T = \text{const}$ и $n_i = \text{const}$ имеет вид

$$dA = -P_\alpha dV_\alpha - P_\beta dV_\beta + \sigma dS = 0. \quad (14.6)$$

Из (14.6) видно, что в случае искривленных поверхностей

$$P_\alpha \neq P_\beta.$$

Так как общий объем системы в равновесии постоянен, то

$$dV_\alpha = -dV_\beta,$$

и уравнение (14.6) переходит в следующее:

$$(P_\alpha - P_\beta) = \sigma dS/dV_\alpha. \quad (14.7)$$

Если

$$dS/dV_\alpha = 0,$$

то граница раздела плоская, и имеем обычное условие механического равновесия

$$P_\alpha = P_\beta.$$

В случае неплоской поверхности раздела (рис. 14.5)

$$dV_\alpha = \Delta S dN,$$

где dN — приращение нормали к поверхности; под поверхностью ΔS понимают небольшой элемент поверхности.

Небольшой элемент поверхности dS можно охарактеризовать двумя взаимно перпендикулярными дугами, соответствующими двум радиусам кривизны r_1 и r_2 . Поскольку длины дуг равны $r_1 \delta\theta_1$ и $r_2 \delta\theta_2$, то элемент поверхности имеет площадь

$$\Delta S = r_1 r_2 \delta\theta_1 \delta\theta_2.$$

Если произойдет смещение поверхности при ее расширении на величину dN , то радиусы возрастут на величину dN , а приращение поверхности составит

$$dS = (r_1 + r_2) dN d\theta_1 d\theta_2 = \Delta S (1/r_1 + 1/r_2) dN = dV_\alpha (1/r_1 + 1/r_2).$$

Отсюда

$$dS/dV_\alpha = (1/r_1 + 1/r_2). \quad (14.8)$$

Подставляя формулу (14.8) в выражение (14.7), получаем

$$(P_\alpha - P_\beta) = \sigma(1/r_1 + 1/r_2). \quad (14.9)$$

При выводе уравнения (14.9) предполагалось, что центры кривизны находятся в α -фазе.

Уравнение (14.9) отражает равновесие поверхностей пленки и свидетельствует о наличии в дисперсной частице избыточного по сравнению с окружающей средой давления, называемого **лапласовым давлением**. В случае сферической поверхности получаем **уравнение Лапласа—Юнга**:

$$(P_\alpha - P_\beta) = 2\sigma/r. \quad (14.10)$$

Если давление определять в барах, величину σ — в мН/м, а радиус — в нанометрах (нм), то с учетом числовых коэффициентов последнюю формулу можно записать в удобной для практических расчетов форме:

$$(P_\alpha - P_\beta) = 20\sigma/r. \quad (14.11)$$

Рассчитанные значения давления Лапласа для капель воды различного размера при 25 °С и $P = 1$ бар ($\sigma = 71,96$ мН/м) приведены в разд. 14.3. Как видно, лапласово давление для частиц радиусом около 1 нм может достигать тысячи и более бар.

Для пузырька, находящегося в газовой фазе и образованного пленкой жидкости, учет существования двух поверхностей дает

$$P_{\text{внутри}} - P_{\text{снаружи}} = 4\sigma/r.$$

В случае капиллярного поднятия высота столба жидкости

$$h = 2\sigma_{\text{ж-г}}/r [2g(\rho_{\text{конд}} - \rho_{\text{газ}})],$$

где $\sigma_{\text{ж-г}}$ — поверхностное натяжение на границе жидкость—газ; r — радиус мениска жидкости в капилляре; $\rho_{\text{конд}}$ и $\rho_{\text{газ}}$ — плотности жидкой и газовой фаз соответственно.

Значение r связано со значением радиуса капилляра r_0 и угла смачиваемости θ уравнением

$$r = r_0 / \cos \theta .$$

Наличие избыточной поверхностной энергии приводит к **самоорганизации** формы высокодисперсных тел. Так, очевидно, что форма жидкой капли при отсутствии внешних сил, соответствующая минимуму поверхности раздела фаз, будет сферической. Форма кристаллических тел в силу анизотропии их свойств по разным направлениям кристаллических осей определяется равенством

внутренних давлений под всеми гранями монокристалла. Это соответствует известному правилу Вульфа:

$$\sigma_i/r_i \approx \text{const},$$

где σ_i — поверхностное натяжение на грани i ; r_i — длина перпендикуляра (нормали), опущенного из центра тяжести микрокристалла на соответствующую грань.

14.3. Давление насыщенного пара над диспергированным веществом

Для получения выражения для химического потенциала молекул вещества жидкости, находящейся в сферической капле, продифференцируем (14.1) по n :

$$\mu = \mu_{\text{ж}}^{\circ}(P_0) + \int_{P_0}^P \bar{V} dP + \sigma \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial n} = \mu_{\text{ж}}^{\circ}(P_0) + \int_{P_0}^P \bar{V} dP + \frac{2\sigma\bar{V}}{r}, \quad (14.12)$$

где P — равновесное давление пара над каплей; P_0 — давление 1 бар; \bar{V} — мольный объем жидкости; r — радиус капли.

Следовательно, химический потенциал конденсированного вещества в капле выше, чем в системе с плоской поверхностью раздела фаз. Таким образом, равновесное давление насыщенных паров над жидкой каплей (P) также выше, чем над плоской поверхностью (P°). Иными словами, равновесный пар над каплей пересыщен по сравнению с равновесным паром над плоской поверхностью той же жидкости.

Если капля находится в равновесии со своим паром, химические потенциалы молекул в капле и в паре равны. Тогда имеем

$$\mu = \mu_{\text{ж}}^{\circ}(P_0) + \int_{P_0}^P \bar{V} dP + \frac{2\sigma\bar{V}}{r} = \mu_{\text{п}}^{\circ}(P_0) + RT \ln P. \quad (14.13)$$

Учитывая, что для плоской геометрии поверхности раздела массивных фаз выполняется соотношение

$$\mu_{\text{ж}}^{\circ}(P_0) + \int_{P_0}^P \bar{V} dP = \mu_{\text{п}}^{\circ}(P_0) + RT \ln P^{\circ} \quad (14.14)$$

(где P° — давление пара над плоской поверхностью жидкости), получаем окончательное выражение для равновесного давления пара

над сферической каплей, пренебрегая малой величиной $\int_{P_0}^P \bar{V} dP$.

$$\ln \frac{P}{P^\circ} = \frac{2\sigma\bar{V}}{RT\tau}. \quad (14.15)$$

Выражение (14.15) называют **формулой Кельвина (Томсона)** для давления насыщенного пара над диспергированным веществом.

Это же уравнение можно получить и из несколько иных соображений, учитывая лапласово давление. Из условия механического равновесия следует, что внутри капли давление выше, чем снаружи. Это приводит к тому, что химический потенциал жидкости внутри капли выше, чем под плоской поверхностью. Согласно общим условиям равновесия, химические потенциалы конденсированного вещества капли и пара одинаковы:

$$\mu_{\text{ж}}^\circ(P_0) + \int_{P_0}^{P_\alpha} \bar{V} dP = \mu_{\text{п}}^\circ(P_0) + RT \ln P^\circ,$$

где P_α — лапласово давление в капле.

Учитывая уравнение (14.14) и пренебрегая малостью $\int_{P_0}^{P_\alpha} \bar{V} dP$, находим

$$\int_{P_0}^{P_\alpha} \bar{V} dP = RT \ln \frac{P}{P^\circ}.$$

Подставляя в последнее уравнение величину $P_\alpha - P$, где $P = P_\beta$, из выражения (14.10) и считая, что жидкость несжимаема, вновь приходим к выражению (14.15) для давления паров над жидкой каплей.

Учитывая равенство

$$\bar{V} = M/\rho,$$

где M — молярная масса (кг/моль); ρ — плотность (кг/м³), выражение (14.15) часто записывают следующим образом:

$$\ln \frac{P}{P^\circ} = \frac{2M\sigma}{RT\tau\rho}, \quad (14.16)$$

где τ выражено в м.

Из последней формулы следует, что чем меньше радиус частицы, тем выше равновесное давление насыщенных паров. Это означает, что в неоднородной системе, содержащей частицы разных размеров, должно происходить укрупнение мелких капель. Для ка-

пель воды при 25°C ($\sigma = 71,96$ мН/м; $P^0 = 3,17 \cdot 10^{-2}$ бар) подстановка числовых значений в формулу (14.16) приводит к выражению

$$P/P^0 = \exp(1,045/r),$$

где r выражено в нанометрах.

Зависимость величины равновесного пересыщения паров воды при 25 °С от радиуса капель иллюстрируют данные, приведенные ниже (25 °С):

Радиус, нм.....	0,5	1	3	10
Давление Лапласа, бар.....	2880	1440	480	144
Пересыщение, P/P^0	8,1	2,84	1,42	1,11
Число молекул воды в капле.....	18	140	3780	$1,4 \cdot 10^5$
$\Delta G_{\text{крит}}$, кДж/(моль капель).....	45,2	180	1620	18 000

Как видно, для малых капель пересыщение может быть довольно значительным.

Следует отметить, что применимость формулы (14.15) к мелким каплям (с радиусом, меньшим 10 нм), когда пересыщение становится большим, не является достаточно обоснованным, так как размер капель соизмерим с размером молекул.

Рассмотрим, как влияет диспергирование вещества на процессы плавления и растворимости. Так как химический потенциал вещества в мелких частицах выше, чем в массивных, для диспергированного вещества следует ожидать понижения температуры плавления и увеличения растворимости.

По аналогии с выражением (14.12) химический потенциал конденсированного вещества в твердой диспергированной частице можно представить в виде

$$\mu_{\text{ТВ}} = \mu_{\text{ТВ}}^0 + \int_{P_0}^P \bar{V} dP + \frac{2\sigma\bar{V}}{r}. \quad (14.17)$$

Для упрощения изложения член $\int_{P_0}^P \bar{V} dP$ в дальнейшем опустим,

так как при внешних давлениях P около 1 бар его влияние несущественно.

Рассмотрим процесс плавления. На рис. 14.6 изображены типичные зависимости химических потенциалов твердой и жидкой фаз от температуры вблизи температуры плавления. Из-за увеличения химического потенциала вещества при диспергировании кривая зависимости химического потенциала твердых дисперсных частиц от температуры лежит выше соответствующей кривой для массивных твердых частиц. Видно, что точка пересечения кривых

жидкой фазы и мелкодисперсной твердой фазы смещена влево по сравнению с точкой пересечения кривых макроскопических систем. Следовательно, температура плавления понижается.

Рассчитаем изменение температуры плавления. При плавлении мелкодисперсных частиц химические потенциалы жидкой фазы и твердых дисперсных частиц, как это видно из рис. 14.6, равны

$$\mu_{\text{ж}}^{\circ} = \mu_{\text{ТВ}}^{\circ} + 2\sigma\bar{V}/r.$$

Воспользуемся соотношением

$$\partial(\mu_{\text{ж}}^{\circ} - \mu_{\text{ТВ}}^{\circ}) / \partial T = -\Delta S,$$

где ΔS — изменение энтропии при переходе из твердого состояния в жидкое.

Из сопоставления этих двух уравнений находим

$$\frac{2\sigma\bar{V}}{r} = - \int_{T_{\text{пл}}}^T \bar{V} \Delta S dT.$$

Величину ΔS удобно заменить на $\Delta H/T$, где ΔH — изменение энтальпии при фазовом переходе. Тогда, полагая, что величина ΔH слабо зависит от температуры вблизи фазового перехода, легко получить

$$T = T_{\text{пл}} \exp(-2\sigma\bar{V}/r\Delta H), \quad (14.18)$$

где $T_{\text{пл}}$ — температура плавления массивной твердой фазы.

При малых значениях показателя экспоненты, разлагая экспоненту в ряд, находим

$$\Delta T = -2\sigma\bar{V} T_{\text{пл}} / r\Delta H.$$

Для частиц льда размером 10 нм понижение температуры плавления составляет около 2 К. (В расчетах для твердых частиц использовали значение σ жидкой воды.) Однако, например, $T_{\text{пл}}$ металлического серебра при диспергировании частиц до размера $2r \approx 5$ нм снижается на 350 К относительно массивного серебра ($T_{\text{пл}} \approx 1234$

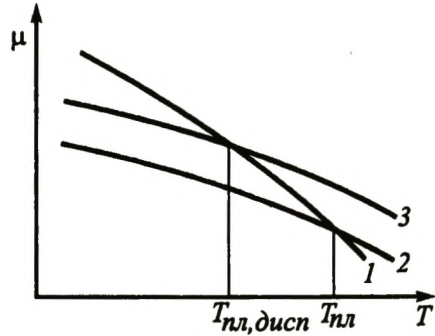


Рис. 14.6. Зависимости химических потенциалов от температуры для жидкой (1), твердой (2) и твердой мелкодисперсной (3) фаз

К), что является очень существенным для многих практических приложений.

Теория растворения мелкодисперсных частиц аналогична теории испарения жидкой капли. Растворимость мелкодисперсных частиц повышается по сравнению с крупными частицами, и это повышение можно описать уравнением типа (14.15):

$$\ln(c/c_0) = 2\sigma\bar{V}/RT r, \quad (14.19)$$

где c — равновесная концентрация растворенного вещества над дисперсными частицами (растворимость); c_0 — равновесная концентрация растворенного вещества над массивными частицами (растворимость); \bar{V} — мольный объем растворяющегося вещества; r — радиус растворяющейся частицы.

Уравнение (14.19) называют **уравнением Гиббса—Фрейндлиха—Оствальда** и иногда записывают в виде

$$PP(r) = PP_\infty \exp(2\sigma\bar{V}/RT r),$$

где $PP(r)$ и PP_∞ — произведения растворимости дисперсной и макроскопической фаз вещества.

Соответственно кристаллизация вещества из раствора возможна лишь при пересыщении раствора на величину, определяемую выражением (14.19) и значением r для присутствующих в системе зародышей твердой фазы.

14.4. Образование мелкодисперсной фазы при гомогенном зародышеобразовании

В связи с большим давлением равновесного пара над малыми частицами в исходно гомогенной среде первые конденсированные частицы (зародыши новой фазы) могут появиться лишь при значительном пересыщении пара.

Рассмотрим термодинамику процессов гомогенного зародышеобразования новой фазы на примере образования капель воды в паре. Согласно уравнению (14.15), в пересыщенном паре в равновесии могут находиться только те капли, размер которых удовлетворяет соотношению

$$r_{\text{крит}} = 2\sigma\bar{V}/[RT \ln(P/P^\circ)]. \quad (14.20)$$

Это равновесие неустойчиво: капли меньшего размера испаряются и исчезают, а капли большего размера растут за счет конденсации пара. Рассчитаем концентрации капель радиусом r в пересыщенном паре.

Рассмотрим образование капли как химическую реакцию:

$$nA = A_n.$$

Константа равновесия данной реакции равна

$$K = P(A_n)/P^n = \exp[-\Delta_r G^\circ/(RT)],$$

где $P(A_n)$ — давление капель, рассматриваемых как совокупность больших молекул; P — реальное давление пара.

Запишем выражение для изменения стандартной энергии Гиббса при образовании одного моля капель воды из стандартного состояния пара:

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= N_A [n(\mu_{\text{ж}}^\circ - \mu_{\text{п}}^\circ) + 4\pi r^2 \sigma] = \\ &= N_A \left[\frac{4}{3} \pi r^3 / \bar{V} \right] (\mu_{\text{ж}}^\circ - \mu_{\text{п}}^\circ) + 4\pi r^2 \sigma, \end{aligned}$$

где n — число молекул воды в капле, равное $(4/3)\pi r^3 / \bar{V}$; $\mu_{\text{ж}}^\circ$ и $\mu_{\text{п}}^\circ$ — химические потенциалы для массивных фаз.

Величина

$$\mu_{\text{ж}}^\circ - \mu_{\text{п}}^\circ = RT \ln P^\circ,$$

где P° — давление насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости.

Следовательно, для капель справедливо выражение

$$\Delta_r G^\circ = N_A \left[\frac{4}{3} \pi r^3 / \bar{V} \right] RT \ln P^\circ + 4\pi r^2 \sigma.$$

Подставляя это выражение в формулу для константы равновесия, находим

$$\begin{aligned} P(A_n) &= P^n \exp[-\Delta_r G^\circ / RT] = \\ &= \exp\{-N_A [-(4/3)\pi r^3 / \bar{V}] RT \ln(P/P^\circ) + 4\pi r^2 \sigma\} / RT. \end{aligned} \quad (14.21)$$

Величина

$$\Delta G(\text{зар}, r) = N_A [-(4/3)\pi r^3 / \bar{V}] RT \ln(P/P^\circ) + 4\pi r^2 \sigma \quad (14.22)$$

представляет собой изменение энергии Гиббса в процессе образования одного моля капель (зародышей) радиусом r из пара с давлением P . Зависимость $\Delta G(\text{зар}, r)$ от r при $P > P^\circ$ имеет максимум при том же самом значении $r_{\text{крит}}$, при котором капля находится в равновесии с паром, давление которого равно P .

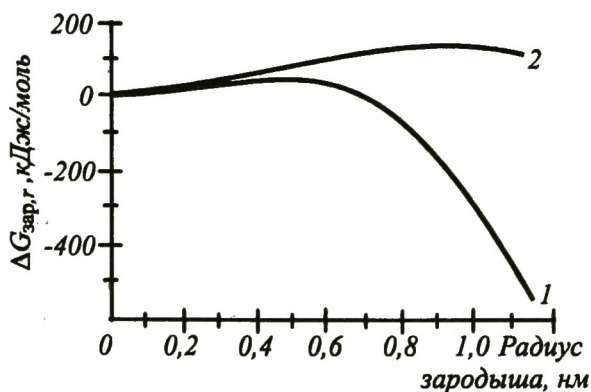


Рис. 14.7. Зависимости энергии образования Гиббса зародышей капля воды при различных степенях пересыщения водяного пара при 25 °С:

1 — пересыщение 8,1; 2 — 2,84

Подставляя в выражение для $\Delta G(\text{зар}, r)$ значение радиуса для критического зародыша из уравнения (14.20), получаем

$$\Delta G_{\text{крит}} = 16N_A\pi\sigma^3\bar{V}^2/3[RT \ln(P/P^\circ)]^2, \quad (14.23)$$

или

$$\Delta G_{\text{крит}} = \frac{1}{3} N_A G_{\text{пов}} = \frac{1}{3} N_A \sigma S. \quad (14.24)$$

Рассмотрим гомогенное зародышеобразование в чистом водяном паре при 25 °С. Коэффициент поверхностного натяжения равен 71,96 мН/м. В разд. 14.3 приведены данные, характеризующие зародыши новой фазы. Видно, что при пересыщении, равном 8,1, критический зародыш радиусом 0,5 нм состоит из 18 молекул воды. Равновесное давление этих критических зародышей составляет около 10^{-35} бар. Это означает, что даже при таких больших пересыщениях водяного пара зародыши новой фазы в системе отсутствуют. В реальных облаках пересыщение водяного пара обычно не бывает выше 0,1%, поэтому ожидать гомогенного образования каплей воды в атмосфере не следует. Таким образом, гомогенное зародышеобразование может быть отнесено к чрезвычайно редким явлениям в природе.

Кривые, описывающие зависимости $\Delta G(\text{зар}, r)$ от радиуса капли воды при 25 °С при различных степенях пересыщения, приведены на рис. 14.7. Они рассчитаны в соответствии с уравнением (14.22), в которое подставлены числовые значения:

$$\Delta G(\text{зар}, r) = -347,4 r^3 \ln(P/P^\circ) + 544,6 r^2, \text{ кДж/моль},$$

где r — в нм. Из рис. 14.7 видно, что с ростом пересыщения максимум $\Delta G(\text{зар}, r)$ снижается и соответствует меньшим значениям радиуса частицы.

14.5. Термодинамическая устойчивость дисперсных систем

Вообще говоря, дисперсные системы должны быть термодинамически неустойчивыми (нестабильными) из-за наличия избытка поверхностной энергии и стремиться к объединению всех фазовых частиц в одну фазу за счет коагуляции (слипания). Однако при таком объединении фазовых частиц энтропия смешения системы растворитель — взвешенные дисперсные частицы уменьшается, что сопровождается возрастанием энергии Гиббса. Таким образом, устойчивость дисперсных систем будет определяться изменением энергии Гиббса в процессе коагуляции.

Несложно вывести условие термодинамической устойчивости дисперсной фазы путем упрощенного рассмотрения термодинамики дисперсной системы по Ребиндеру—Шукину.

Рассмотрим дисперсную систему, содержащую n_1 молей растворителя и n_2 молей частиц диспергированной фазы. Очевидно, что при смешении растворителя и частиц диспергированной фазы должно произойти увеличение энтропии системы. Ребиндер и Шукин сделали сильно упрощенное, но отражающее суть явления предположение, что для смеси частиц сильно различающегося размера энтропию смешения можно оценить по формуле Больцмана через увеличение термодинамической вероятности системы (см. разд. 9.9)

$$S^M \approx R \left(n_1 \ln \frac{n_1 + n_2}{n_1} + n_2 \ln \frac{n_1 + n_2}{n_2} \right).$$

Для типичных дисперсных систем $n_2 \ll n_1$ (например, при размере частиц дисперсной фазы $r \approx 10^{-8}$ м и объеме этой фазы 0,1% от общего объема системы, $n_2/n_1 \approx 10^{-8}$). Поэтому, учитывая справедливость приближений

$$\ln \frac{n_1 + n_2}{n_1} \approx n_2 / n_1$$

и

$$\ln \frac{n_1 + n_2}{n_2} \approx \ln \frac{n_1}{n_2},$$

нетрудно получить

$$S^M \approx R n_2 [\ln(n_1/n_2) + 1] = \beta R n_2,$$

где $\beta = \ln(n_1/n_2) + 1 \approx \ln(n_1/n_2)$. Вследствие лишь довольно слабой (логарифмической) зависимости от отношения n_2/n_1 , величина β

изменяется в не очень широких пределах и обычно лежит в интервале 15—30.

Общее изменение энергии Гиббса системы при смещении определяется выражением

$$G^M = N_2' 4\pi r^2 \sigma - TS^M \approx n_2 N_A (4\pi r^2 \sigma - \beta k T),$$

где $N_2' = n_2 N_A$ — число диспергированных частиц; $4\pi r^2$ — геометрическая поверхность (сферической) частицы фазы.

Для самопроизвольного образования дисперсной фазы необходимо, чтобы $G^M < 0$; этому условию будет соответствовать неравенство

$$4\pi r^2 \sigma < \beta k T.$$

Таким образом, термодинамическая устойчивость диспергированной фазы с заданным размером частиц является действительно возможной, однако для этого необходимо, чтобы поверхностное натяжение на границе раздела фаз не превышало некоторого критического значения:

$$\sigma_{\text{крит}} \sim \beta' k T / d^2,$$

где d — линейный размер частицы фазы; $\beta' = \beta/\alpha$, α — безразмерный параметр, зависящий от формы частицы (для сферических частиц $\alpha = 4\pi$).

Для сферических частиц с $r \sim 10^{-8}$ м значение $\sigma_{\text{крит}}$ составляет десятые или даже сотые доли мДж/м².

Системы с $\sigma < \sigma_{\text{крит}}$ являются термодинамически устойчивыми и называются **лиофильными**, с $\sigma > \sigma_{\text{крит}}$ — неустойчивыми и называются **лиофобными**.

Таким образом, снижение поверхностного натяжения на границе раздела фаз приводит к **стабилизации** дисперсных систем и даже диспергированию макроскопических фаз. Один из способов уменьшения поверхностного натяжения — это введение в систему небольшого количества ПАВ.

В коллоидах неорганических веществ возможна и кинетическая (нетермодинамическая) стабилизация диспергированных частиц за счет, например, электростатического заряжения частиц в ходе гидролитических процессов и образования ионной шубы из электрических зарядов вокруг частиц. Наличие такой шубы препятствует столкновению и, следовательно, коагуляции частиц. Так, экспериментально известно, что искусственно приготовленные золи (коллоиды) сильно диспергированного золота могут оставаться стабильными в течение сотен лет. В то же время удаление с коллоидов ионной шубы путем, например, добавления в жидкую фазу

больших количеств электролита или изменения рН жидкой фазы до точки нулевого заряда, когда гидролитические процессы не приводят к появлению электростатического заряда у частицы, вызывает быструю коагуляцию системы.

Коллоидные и иные высокодисперсные системы играют огромную роль в геологических и многих технологических процессах. Известны минералы, представляющие собой затвердевший слепок высокодисперсных систем (опалы).

Самопроизвольное диспергирование конденсированной фазы происходит и вблизи критических точек (см. разд. 10.8), для которых, как указывалось, характерно уменьшение σ до нулевого значения.

Глава 15

АДСОРБЦИЯ

Любая поверхность способна захватить (адсорбировать) молекулы из газовой или жидкой фазы. **Адсорбцией** называют концентрирование газа или растворенного вещества из объема в поверхностном слое на границе раздела с твердым телом или иной конденсированной фазой. Твердое тело при этом называют **адсорбентом**, а адсорбируемое вещество — **адсорбатом**. Явление удаления адсорбированного вещества с поверхности называют **десорбцией**. (Существует также явление **абсорбции**, заключающееся в объемном поглощении газа или пара **абсорбентом**).

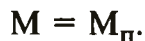
15.1. Поверхностная адсорбция

Различают **физическую адсорбцию**, происходящую за счет дисперсионных (ван-дер-ваальсовых) взаимодействий молекул адсорбата с адсорбентом, образования водородных связей и других сил электростатического характера, и **химическую адсорбцию (хемосорбцию)**, происходящую за счет образования химических связей между адсорбатом и адсорбентом. Для физической адсорбции характерны теплоты адсорбции $\sim 2\div 5$ кДж/моль, для химической адсорбции значения теплот обычно превышают 10 кДж/моль. Химическая адсорбция может сопровождаться диссоциацией молекул адсорбата и другими его химическими превращениями.

Специально приготовленные твердые адсорбенты (например, силикагели, оксиды алюминия, активированные угли) имеют огромную удельную поверхность, измеряемую сотнями и даже тысячами квадратных метров на грамм адсорбента.

15.2. Изотерма адсорбции Генри

В простейшем случае равновесие между молекулами в газе (M) и молекулами на поверхности ($M_{\text{п}}$) можно записать как химическую реакцию:



Константа равновесия записывается обычным образом:

$$K = a(M_{\text{п}})/a(M) = \Gamma\gamma_{\text{п}}/P\gamma,$$

где $a(M_{\text{п}})$ — активность поверхностных молекул; $a(M)$ — активность (летучесть) газофазных молекул в газовой фазе; Γ — концентрация адсорбированных молекул, выраженная в моль/ м^2 или молек/ см^2 ; P и γ — давление и коэффициент активности молекул; $\gamma_{\text{п}}$ — коэффициент активности поверхностных молекул.

Если адсорбированные молекулы заполняют малую долю поверхности, то можно считать $\gamma_{\text{п}} \approx 1$. Если давления невелики, то можно положить $\gamma \approx 1$. Тогда для величины Γ получим

$$\Gamma = K_{\text{Г}} P, \quad (15.1)$$

где $K_{\text{Г}}$, как и в случае растворения газа в конденсированной фазе, называют константой Генри.

Уравнение (15.1) описывает уравнение **изотермы адсорбции Генри**. В принятой модели концентрация поверхностных молекул пропорциональна давлению в системе.

Зачастую вместо понятия “поверхностная концентрация” используют понятие “степень заполнения”. Дело в том, что поверхность не обладает бесконечной емкостью. Если адсорбированные молекулы плотнейшим образом упакованы на поверхности, это — максимальное заполнение поверхности. Соответствующая поверхностная концентрация отвечает максимально возможной концентрации при заполнении поверхности в виде монослоя — Γ_{∞} . Под степенью заполнения понимают величину

$$\theta = \Gamma/\Gamma_{\infty}. \quad (15.2)$$

Следовательно, уравнение (15.1) можно написать в следующем виде:

$$\theta = K_{\text{Г}} P / \Gamma_{\infty}. \quad (15.3)$$

Линейный закон, определяемый выражением (15.3), выполняется при небольших степенях заполнения.

15.3. Изотерма адсорбции Ленгмюра

Учет степени заполнения приводит к более реальной картине заполнения монослоя. В этом случае равновесие следует записывать так:

$$M + \text{свободная поверхность} = M_{\text{п}}$$

Если полное число мест на поверхности $N_{\text{п}}$, то число свободных мест равно $(1 - \theta)N_{\text{п}}$ (θ — степень заполнения поверхности), а занятых — $\theta N_{\text{п}}$. Если при этом полагать, что *все центры адсорбции идентичны* и нет бокового (латерального) взаимодействия между адсорбированными молекулами, то константа равновесия адсорбции K в этом случае равна

$$K = N_{\text{п}}\theta\gamma_{\text{п}}/[N_{\text{п}}(1 - \theta)f].$$

Приняв $f \approx P$, получаем

$$K = \theta\gamma_{\text{п}}/[(1 - \theta)P].$$

Предположив $\gamma_{\text{п}} \approx 1$, имеем

$$K = \theta/[(1 - \theta)P], \quad (15.4)$$

или

$$\theta = KP/(1 + KP). \quad (15.5)$$

Уравнение (15.5) представляет собой **уравнение изотермы Ленгмюра**. Зависимость θ от P для этой изотермы изображена на рис. 15.1.

Если P мало ($KP \ll 1$), то уравнение Ленгмюра переходит в **уравнение Генри**:

$$\theta = KP.$$

Для анализа экспериментальных данных по адсорбции уравнение изотермы Ленгмюра удобно представить в следующем виде:

$$P/\theta = 1/K + P.$$

Уравнение адсорбции Ленгмюра легко следует из простых кинетических соображений. В равновесии число молекул, улетающих с поверхности в единицу времени, равно числу молекул, попадающих на поверхность за это же время. Число молекул, улетающих в

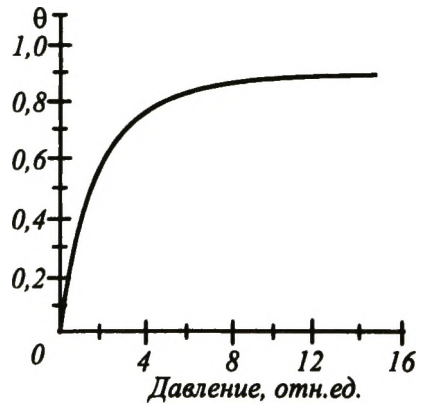


Рис. 15.1. Изотерма адсорбции Ленгмюра

единицу времени с поверхности $N_{\text{дес}}$, равно

$$N_{\text{дес}} = \kappa_{\text{дес}}\theta,$$

где $\kappa_{\text{дес}}$ — коэффициент, характеризующий скорость десорбции.

Число молекул, адсорбирующихся на поверхности $N_{\text{адс}}$, пропорционально давлению и незанятой поверхности:

$$N_{\text{адс}} = \kappa_{\text{адс}}(1 - \theta)P,$$

где $\kappa_{\text{адс}}$ — коэффициент, характеризующий скорость адсорбции.

Отсюда, приравнявая $N_{\text{дес}} = N_{\text{адс}}$, находим

$$\theta = (\kappa_{\text{адс}}/\kappa_{\text{дес}})P/[1 + (\kappa_{\text{адс}}/\kappa_{\text{дес}})P].$$

Сравнив это выражение с (15.5), получаем

$$K = \kappa_{\text{адс}}/\kappa_{\text{дес}}.$$

15.4. Изотерма адсорбции БЭТ*

Если адсорбирующийся газ находится при температуре ниже критической, то нередко наблюдают полимолекулярную адсорбцию, особенно при давлении газа вблизи давления насыщенных паров его конденсированной фазы. Полимолекулярную адсорбцию в простейшем случае можно описать следующей системой химических уравнений:



.....



где M_i — кластер, состоящий из i молекул.

Кластеры различного строения показаны на рис. 15.2.

Обратимся к анализу уравнений, описывающих адсорбцию данного типа. Для простоты все коэффициенты активности положим равными единице. Степень заполнения поверхности кластерами из i молекул обозначим через θ_i , константу равновесия образования i -го кластера обозначим через K_i . Долю свободной поверхности обозначим через θ_0 . Тогда

$$K_1 = \theta_1/\theta_0 P,$$

$$K_2 = \theta_2/\theta_1 P,$$

.....

$$K_i = \theta_i/\theta_{i-1} P.$$

(15.6)

* Так сокращенно обозначают уравнение Брунауэра—Эммета—Теллера.

Константы равновесия K_i , вообще говоря, не одинаковы. Однако для простоты расчетов можно полагать, что все константы равновесия с $i \geq 2$ равны друг другу:

$$K_2 = K_3 = \dots = K_i = 1/P^\circ,$$

где P° — давление насыщенных паров.

Это предположение означает, что кластер, в состав которого входят только две молекулы, в отношении адсорбции и десорбции подобен чистой жидкости. Конечно, это очень грубое приближение. Тем не менее оно позволяет получить простые аналитические выражения для описания процесса полислойной адсорбции. В этом случае уравнения (15.6) принимают вид

$$\begin{aligned} K_1 &= \theta_1/\theta_0 P, \\ 1/P^\circ &= \theta_2/\theta_1 P, \\ &\dots\dots\dots \\ 1/P^\circ &= \theta_i/\theta_{i-1} P. \end{aligned} \quad (15.7)$$

Выразив θ_i через θ_0 , получаем

$$\begin{aligned} \theta_1 &= K_1 P \theta_0, \\ \theta_2 &= (P/P^\circ) \theta_1 = (P/P^\circ) K_1 P \theta_0, \\ \theta_3 &= (P/P^\circ) \theta_2 = (P/P^\circ)^2 K_1 P \theta_0, \\ &\dots\dots\dots \\ \theta_i &= (P/P^\circ) \theta_{i-1} = (P/P^\circ)^{i-1} K_1 P \theta_0. \end{aligned} \quad (15.8)$$

При сохранении числа мест адсорбции на поверхности

$$\theta_0 + \theta_1 + \theta_2 + \dots + \theta_i + \dots = 1,$$

получаем

$$\begin{aligned} \theta_0 + K_1 P \theta_0 [1 + (P/P^\circ) + (P/P^\circ)^2 + \dots] &= \\ = (\theta_0 + K_1 P \theta_0) / [1 - (P/P^\circ)] &= 1. \end{aligned}$$

Отсюда

$$\theta_0 = [1 - (P/P^\circ)] / [1 + K_1 P - (P/P^\circ)]. \quad (15.9)$$

Количество молекул на поверхности $N_{\text{адс}}$ при полимолекулярной адсорбции

$$N_{\text{адс}} = N_{\text{п}} (\theta_1 + 2\theta_2 + 3\theta_3 + \dots + i\theta_i + \dots), \quad (15.10)$$

где $N_{\text{п}}$ — максимальное заполнение монослоя.

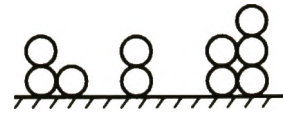


Рис. 15.2. Кластеры при полимолекулярной адсорбции

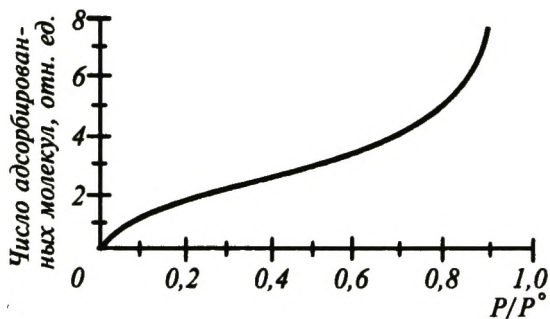


Рис. 15.3. Типичный вид изотермы адсорбции по БЭТ

$$\sum_i i\theta_i = K_1 P \theta \sum_i i (P/P^\circ)^{i-1}.$$

Величина $\sum_i i (P/P^\circ)^{i-1}$ представляет собой производную ряда $\sum_i (P/P^\circ)^i$ по (P/P°) . Следовательно,

$$\sum_i i (P/P^\circ)^{i-1} = 1/[1 - (P/P^\circ)^2].$$

Итак,

$$N_{\text{адс}} = N_{\text{п}} K_1 P \theta_0 / [1 - (P/P^\circ)]^2. \quad (15.11)$$

Подставляя в формулу (15.11) θ_0 из формулы (15.9), находим

$$N_{\text{адс}} = N_{\text{п}} K_1 P / \{ [1 - (P/P^\circ)] [1 + K_1 P - (P/P^\circ)] \}.$$

Величину $K_1 P^\circ$ обычно обозначают через C . Как правило, $C \gg 1$. Тогда имеем

$$N_{\text{адс}} = N_{\text{п}} C (P/P^\circ) / \{ [1 - (P/P^\circ)] [1 + (C - 1)(P/P^\circ)] \}. \quad (15.12)$$

Пример изотермы адсорбции БЭТ, рассчитанной по уравнению (15.12), приведен на рис. 15.3.

Из выражения (15.12) легко получить формулу, удобную для построения экспериментальных данных в виде линейных анаморфоз:

$$(P/P^\circ) / \{ N_{\text{адс}} [1 - (P/P^\circ)] \} = 1/(N_{\text{п}} C) + (C - 1) (P/P^\circ) / (N_{\text{п}} C).$$

Обработка экспериментальных данных по адсорбции в зависимости от давления в координатах $(P/P^\circ) / \{ N_{\text{адс}} [1 - (P/P^\circ)] \} - (P/P^\circ)$ позволяет найти значения $N_{\text{п}}$ и C . Величина $N_{\text{п}}$ характеризует число мест адсорбции на поверхности.

Уравнение БЭТ используют при определении удельной поверхности адсорбента, так как, зная N_{Π} и площадь, занимаемую одной молекулой, можно определить поверхность единицы массы пористого образца.

15.5. Уравнение адсорбции Гиббса

Адсорбция на поверхности влияет на поверхностное натяжение. Поэтому, зная зависимость поверхностного натяжения от концентрации, можно также судить о величине адсорбции. Эта связь устанавливается с помощью уравнения адсорбции Гиббса. Его можно получить с помощью аналога уравнения Гиббса—Дюгема в применении к поверхностным процессам.

Уравнение Гиббса—Дюгема ранее (см. гл. 9) было выведено исходя из однородности энергии Гиббса для системы, содержащей несколько компонентов. В случае поверхностных фаз необходимо учесть поверхностную энергию U_s , которая имеет вид

$$U_s = TS_s + \sigma S + \sum_i n_{is} \mu_{is} . \quad (15.13)$$

Для получения аналога уравнения Гиббса—Дюгема достаточно рассмотреть полный дифференциал уравнения (15.13):

$$dU_s = TdS_s + \sigma dS + \sum_i \mu_{is} dn_{is} + S_s dT + Sd\sigma + \sum_i n_{is} d\mu_{is} .$$

Учитывая, что (см. разд. 14.2)

$$dU_s = TdS_s + \sigma dS + \sum_i \mu_{is} dn_{is},$$

находим

$$S_s dT + Sd\sigma + \sum_i n_{is} d\mu_{is} = 0 .$$

Обычно процессы исследуют при $T = \text{const}$. Тогда последнее уравнение переходит в

$$Sd\sigma + \sum_i n_{is} d\mu_{is} = 0 \quad (15.14)$$

или

$$d\sigma = \sum_i \Gamma_i d\mu_{is}, \quad (15.15)$$

где

$$\Gamma_i = n_{is}/S \quad (15.16)$$

представляет собой избыток i -го вещества в поверхностном слое (поверхностную концентрацию адсорбированного вещества по Гиббсу).

В случае двухкомпонентной системы

$$d\sigma = -\Gamma_1 d\mu_{1s} - \Gamma_2 d\mu_{2s}. \quad (15.17)$$

Если Γ_1 характеризует растворитель, а Γ_2 — растворенное вещество, то, выбирая границу раздела так, чтобы $\Gamma_1 = 0$, получаем

$$d\sigma = -\Gamma_2 d\mu_{2s}.$$

Величина Γ_2 представляет собой избыток количества растворенного компонента в объеме, включающем поверхность, по сравнению с объемом, содержащим столько же молей растворителя. Если T и P постоянны, Γ_2 зависит только от концентрации растворенного вещества. В этом случае

$$d\mu_{2s} = d\mu_2 \text{ (в объеме)} = RT d \ln e a_2.$$

Таким образом, величина адсорбции по Гиббсу равна

$$\Gamma_2 = (-a_2/RT) d\sigma/da_2.$$

Если концентрация растворенного вещества невелика, то $a_2 \approx C_2$; тогда, заменяя обозначение C_2 на C , имеем

$$\Gamma_2 = (-C/RT) d\sigma/dC,$$

где C — концентрация растворенного вещества.

При $d\sigma/dC < 0$ вещества называют поверхностно-активными (ПАВ), а при $d\sigma/dC > 0$ — поверхностно-инактивными. Для ПАВ $\Gamma_2 > 0$, и, следовательно, ПАВ накапливаются в поверхностном слое.

ТЕРМОДИНАМИКА НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

Основными задачами термодинамики являются предсказание конечного состояния, к которому должна спонтанно эволюционировать (т.е. претерпевать цепь самопроизвольных последовательных превращений) система при заданных внешних условиях, и описание свойств этого состояния. В предыдущих разделах было показано, что для закрытых (замкнутых) систем таким конечным состоянием является **полное (устойчивое) термодинамическое равновесие**, которое характеризуется минимумом соответствующего термодинамического потенциала Π :

$$d\Pi = 0; d^2\Pi > 0.$$

В зависимости от дополнительных внешних условий на эволюцию системы минимизируются термодинамические потенциалы Гиббса G , Гельмгольца A и др.

Причиной самопроизвольной эволюции замкнутой системы к состоянию с минимумом термодинамического потенциала является второе начало термодинамики, которое требует обязательности увеличения энтропии S в изолированной системе при протекании в ней необратимых процессов. Однако путь такой эволюции классическая равновесная термодинамика предсказать не может.

В *открытых* системах эволюция к устойчивому термодинамическому равновесию может оказаться невозможной вообще. Однако и здесь происходит спонтанная эволюция системы к некоторому состоянию, которое определяется граничными условиями. Далее мы будем считать в общем случае, что открытая система находится в состоянии динамического равновесия, если налагаемые на нее граничные условия “совместимы” с таким равновесием. Последнее означает, что при заданных граничных условиях возможна реализация состояния с отсутствием любых *потоков* вещества и/или энергии внутри системы. Типичным и предельным примером такого состояния является упомянутое состояние устойчивого термодинамического равновесия.

Очевидно, что в устойчивом термодинамическом равновесии и в отсутствие поля внешних сил система обязана быть полностью однородной (изотропной) в отношении таких параметров, как

температура, давление, а также химические потенциалы всех компонентов, присутствующих в системе. Иными словами, при термодинамическом равновесии градиенты этих величин по пространству равны нулю и, как следствие, в этих системах отсутствуют какие-либо потоки вещества или энергии.

Если система еще не достигла полного или термодинамического равновесия, она находится в *неравновесном* состоянии, характеризующемся наличием в системе градиентов некоторых параметров и поэтому потоков вещества и/или энергии. Описанием эволюции системы во времени и свойств состояния таких систем занимается **термодинамика необратимых (неравновесных) процессов**. Типичными задачами здесь являются предсказание наличия одиночных или множественных локальных *стационарных* состояний системы и анализ их устойчивости. В гл. 17 и 18 показано, что в связи с возможной неустойчивостью стационарных состояний иногда конечным результатом эволюции открытой системы, находящейся вдали от термодинамического равновесия, может быть образование особого рода **диссипативных структур**, не описываемых традиционной классической термодинамикой. В качестве наиболее высокоорганизованных объектов последнего рода можно рассматривать живые организмы.

Спонтанная эволюция химических реакционноспособных систем во времени теснейшим образом связана с химической кинетикой. Поэтому термодинамика неравновесных процессов, кроме всего прочего, позволяет устанавливать важные взаимосвязи особенностей кинетики химических процессов и термодинамических параметров реагирующих объектов.

Термодинамика неравновесных процессов, как последовательная наука сформировалась в конце 40-х гг. XX в., и ее создание в значительной степени связано с именами Л. Онзагера, И. Пригожина, П. Гленсдорфа и других выдающихся специалистов. В настоящее время эта наука успешно развивается.

Термодинамика неравновесных процессов имеет самое непосредственное отношение к протеканию любых химических превращений, в том числе исследуемых в лабораторных условиях или используемых в промышленности. Действительно, в ходе химического превращения любая, даже пространственно гомогенная, реакционноспособная система может рассматриваться как открытая в отношении концентраций промежуточных продуктов — интермедиатов реакции, поскольку эти концентрации всегда зависят от задаваемых извне концентраций исходных реагентов и нередко конечных продуктов превращения.

Более того, в состоянии полного термодинамического равновесия многие важные для человека химические системы, например каталитические и биологические, перестают **функционировать**. Функционирование подобных систем возможно только при возможности их об-

мена с внешней средой веществом*, т.е. их открытости по отношению к исходным реагентам и конечным продуктам и, как следствие, именно термодинамической неравновесности системы. При этом поддержание неравновесных состояний в открытых системах оказывается возможным лишь за счет действия соответствующих **термодинамических движущих сил**, вызывающих потоки вещества и/или энергии.

Особой заслугой термодинамики неравновесных процессов является возможность описания взаимовлияния различных процессов, одновременно протекающих в неравновесных системах. Показательным примером такого влияния в химии является взаимозависимость скоростей разных химических брутто-превращений (т.е. стехиометрических превращений, включающих промежуточные стадии) с общими промежуточными продуктами-интермедиатами.

Задачей настоящей, третьей части данного учебника является демонстрация возможности активного использования приемов термодинамики неравновесных процессов для анализа функционирующих химически реакционноспособных систем, в частности, для предсказания направления эволюции химически реакционной системы и скорости некоторых брутто-превращений даже при недостаточном знании конкретного механизма происходящих в системе процессов.

Традиционно для описания и анализа функционирующей реакционноспособной системы используют прямые кинетические методы, суть которых состоит в написании и решении специфической для изучаемого процесса системы дифференциальных кинетических уравнений. Очевидными достоинствами прямых кинетических подходов к описанию термодинамически неравновесных процессов являются детально отработанные алгоритмы получения и решения кинетических уравнений, удобные приемы анализа и критерии устойчивости кинетических систем, а также возможность описания различных специфических динамических эффектов, таких как множественность стационарных состояний, возможные осцилляции скорости сложных химических реакций, “предельные циклы”, бифуркации, хаотические режимы протекания реакции и т.п. Следует, однако, подчеркнуть, что необходимым условием адекватности результатов, получаемых прямыми кинетическими методами, являются справедливость априорных представлений о схеме исследуемых химических превращений и достаточно точное знание констант скоростей отдельных элементарных стадий.

К сожалению, классический кинетический подход не является достаточно эффективным для обобщения результатов упомянутого анализа без привлечения знаний о некоторых термодинамических особенностях рассматриваемых химических превращений.

* Для каталитических систем под внешней средой следует понимать часть системы вне катализатора или его активного центра.

Действительно, химическая кинетика в некотором смысле подобна классической механике, позволяющей точно предсказать конечное состояние динамической системы в том случае, если известны динамические уравнения, описывающие временное поведение системы, и заданы точные начальные условия. В то же время для сложных кинетических схем можно ожидать сильного изменения результата осуществления анализируемых превращений в зависимости от конкретных предложений об элементарных стадиях процесса и выбора соответствующей кинетической схемы, а также от обычно достаточно произвольных предположений о кинетической обратимости каждой из предполагаемых стадий. Все это создает трудности для описания временной эволюции систем с малоизвестным или сложным механизмом химических превращений, и нередко “чисто” кинетический анализ оказывается слишком абстрактным. Для разрешения многих из перечисленных выше проблем желательно явным образом учитывать термодинамические движущие силы, действующие в анализируемой системе.

Серьезным ограничением чисто кинетического подхода для анализа гетерогенных явлений представляется предельная сложность описания на кинетическом языке фазовых равновесий отдельных компонентов реакционной системы. Традиционным инструментом исследования таких явлений также служит термодинамика.

В классической механике возможность проведения существенных обобщений открывает переход к статистической физике. Аналогично, при анализе химических превращений роль статистической физики играет термодинамика, которая благодаря выявлению движущих сил этих превращений позволяет делать общие выводы о направлении эволюционных изменений в сложной химической системе и ее конечном состоянии безотносительно к конкретному механизму превращений. Поэтому использование приемов термодинамики неравновесных процессов позволяет проводить эффективный совместный кинетико-термодинамический анализ протекания многих сложных химических процессов, трудно осуществляемый иными методами. Существенно, что в термодинамике неравномерных процессов значимость фактора времени становится не менее важной, чем значимость традиционных термодинамических параметров.

Глава 16

ОПИСАНИЕ СИСТЕМ В ТЕРМОДИНАМИКЕ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

Непосредственное применение второго начала классической термодинамики к открытым системам, в которых протекают неравновесные процессы, невозможно. Поэтому термодинамика неравновесных процессов базируется, как и классическая “равновесная”

термодинамика, на нескольких положениях (постулатах), которые являются дополнительными к постулатам классической термодинамики. В отличие от постулатов классической термодинамики многие из дополнительных постулатов термодинамики неравновесных процессов могут быть математически обоснованы рассмотрением, например, временной иерархии происходящих процессов и т. п. Основными из таких предположений для последующего рассмотрения являются следующие:

1) возможность разграничения процессов, происходящих в системе, на **внешние** (контролируемые внешними к системе силами) и **внутренние** самопроизвольные и, как следствие, возможность отдельного рассмотрения в общем изменении энтропии рассматриваемой системы изменений, связанных с действием *внешних* и *внутренних* термодинамических сил и процессов;

2) возможность **сопряжения** различных термодинамических процессов, самопроизвольно и одновременно протекающих внутри системы;

3) принципиальная важность понятия **устойчивости** неравновесного состояния системы.

Эволюция термодинамически неравновесных систем (в том числе систем со сложными брутто-превращениями, включая каталитические и биологические) сопровождается соответствующими изменениями значений термодинамических параметров всей системы или ее частей. Таким образом, для неравновесных (как открытых, так и замкнутых) систем свойственны неравновесные состояния, параметры и свойства которых, вообще говоря, являются функциями времени и/или пространства. Например, в случае изотропности системы по температуре T и давлению P термодинамический потенциал Гиббса G и энергия Гельмгольца A всей системы могут являться функцией не только T и P (или объема V), но и времени t :

$$G = G(T, P, t), A = A(T, V, t).$$

В общем случае **неравновесную систему невозможно охарактеризовать единичными значениями T и P** . Поэтому неравновесную систему с пространственной неоднородностью необходимо характеризовать посредством **локальных** значений экстенсивных параметров, например потенциала Гиббса $g[T(\vec{r}, t), P(\vec{r}, t)]$, отнесенных к единице массы вещества системы. При этом

$$G(t) = \int_V \rho(\vec{r}, t) g[T(\vec{r}, t), P(\vec{r}, t)] dV,$$

где $\rho(\vec{r}, t)$, $T(\vec{r}, t)$, $P(\vec{r}, t)$ — соответственно плотность, температура и давление вещества в данной точке \vec{r} системы в момент времени t , а интегрирование производится по всему объему V системы.

Функция $g(T, P, t)$ и ей подобные с математической точки зрения соответствуют **плотности распределения** интересующей нас величины.

Возможность разграничения термодинамических процессов, происходящих в системе, на внешние и внутренние основана на существенном отличии масштабов скоростей различных типов физических и физико-химических процессов. Поэтому при обсуждении неравновесных термодинамических процессов, протекающих в сложных системах, прежде всего устанавливают иерархию процессов в шкале времен.

Далее в книге будет предполагаться, что неравновесность в системе может существовать только на **макроскопическом** уровне, в то время как на **микроскопическом** уровне происходят быстрые **процессы релаксации** каждой микроскопической (физически малой) части системы к состоянию, термодинамически устойчивому для этой физически малой части системы, причем эта релаксация происходит намного быстрее, чем другие обсуждаемые неравновесные процессы.

Под **физически малыми частями** системы будем понимать такие ее части с характерными размерами l , внутри которых неоднородности макроскопических параметров α_i малы по сравнению с величиной самих этих параметров. Это утверждение эквивалентно неравенству

$$v^{1/3} \ll l \ll \left| \frac{1}{\alpha_i} \frac{\partial \alpha_i}{\partial x} \right|^{-1},$$

где v — объем, приходящийся на одну частицу (молекулу) вещества; $\partial \alpha_i / \partial x$ — градиент параметра α_i по пространственной координате x .

Предполагаемая иерархия по временам релаксации означает, что характерное время τ изменения термодинамических параметров в физически малых частях системы намного больше времени τ_l процессов релаксации в этих частях и одновременно намного меньше времени τ_L , за которое устанавливается равновесие во всей системе в целом:

$$\tau_l \ll \tau \ll \tau_L.$$

Для конденсированных фаз τ_l обычно не превышает 10^{-8} с.

Очевидно, что в указанных приближениях даже в условиях пространственной неоднородности системы каждой ее физически малой части можно привести в соответствие локальные значения термодинамических параметров, например давление, температуру и т.п. Это означает также, что молекулы химических веществ в каждой физически малой части являются термолитованными, т.е. находятся в термическом равновесии с этой частью системы и их свойства можно описать химическим потенциалом данного веще-

ства, соответствующим температуре и локальной концентрации вещества (веществ) в данной точке системы.

При рассмотрении **стационарных** состояний химически реакционных систем, как и в традиционных курсах химической кинетики, мы будем полагать, что релаксация концентраций промежуточных веществ-интермедиатов химических превращений к определенному “квазистационарному” состоянию происходит намного быстрее, чем изменение концентрации исходных реагентов (см. также разд. 19.1). Поэтому, например, концентрация реакционноспособных промежуточных продуктов-интермедиатов в таких системах является “внутренним” параметром, в отличие от задаваемого извне внешнего параметра — намного менее меняющейся концентрации исходных реагентов.

Как и в предыдущих разделах, посвященных классической «равновесной» термодинамике, вещество в данной части курса рассматривается в основном как непрерывный объект. Поэтому мы не будем касаться проблем появления и эволюции спонтанных **флуктуаций**, возникающих на микроскопическом уровне вследствие атомно-молекулярной природы вещества и ограниченности числа частиц в конечном объеме. Явления, связанные с атомно-молекулярной природой вещества и учитывающие конечность числа частиц в локальных процессах, рассматриваются **статистической термодинамикой неравновесных процессов**, выходящей за рамки данного курса.

В нашем курсе мы будем рассматривать в основном химические превращения, среди которых будем различать **элементарные** и **стехиометрические составные (брутто)** превращения. Под элементарными химическими превращениями понимают превращения, протекающие через образование **только одного переходного состояния**. Переходное состояние не является термализованным, по крайней мере по координате реакции. Брутто-превращения включают в себя образование промежуточных продуктов — **интермедиатов**, которые мы далее будем считать термализованными.

16.1. Второе начало термодинамики в открытых системах

16.1.1. Изменение энтропии открытой системы

Изменение энтропии открытой системы может происходить либо за счет протекания внутренних необратимых процессов внутри самой системы ($d_i S$), либо за счет процессов обмена системы с внешней средой ($d_e S$). Для химически реакционноспособных систем изменение $d_i S$ может быть вызвано, например, протеканием реакций внутри системы, в то время как $d_e S$ — подводом или отводом из системы как теплоты, так и реагентов и продуктов.

В термодинамике необратимых процессов *постулируется*, что упомянутые составляющие $d_i S$ и $d_e S$ являются независимыми, а общее изменение энтропии открытой системы dS равно их сумме:

$$dS = d_i S + d_e S. \quad (16.1)$$

Если внутри системы протекают только термически обратимые изменения, то они не сопровождаются увеличением энтропии, и $d_i S = 0$. При наличии необратимых изменений $d_i S > 0$.

Очевидно, что для изолированных систем с $d_e S \equiv 0$ выражение для dS сводится к

$$dS = d_i S \geq 0,$$

что соответствует классической формулировке второго начала термодинамики для изолированных систем.

В общем случае, если в какой-нибудь части открытой системы с пространственной координатой \vec{r} одновременно протекают различные необратимые процессы с общей плотностью приращения энтропии $ds(\vec{r}, t) > 0$, то величина $d_i S$, описывающая общее приращение энтропии всей системы в целом, выражается интегралом:

$$d_i S = \int_V \rho(\vec{r}, t) ds(\vec{r}, t) dv > 0. \quad (16.2)$$

Поскольку соотношение (16.1) обязано выполняться в любой момент времени, одновременно выполняется и соотношение

$$dS/dt = d_i S/dt + d_e S/dt. \quad (16.3)$$

Данное уравнение означает, что скорость общего изменения энтропии системы dS/dt равна сумме скорости возникновения (производства) энтропии внутри самой системы $d_i S/dt$ и скорости обмена энтропией между системой и окружающей средой $d_e S/dt$.

Ниже в ряде случаев наряду со скоростью производства энтропии в системе $d_i S/dt$ будет использоваться однозначно связанная с ней скорость диссипации (рассеяния) энергии P . Для системы, изотропной по температуре,

$$P = T d_i S/dt. \quad (16.4)$$

Очевидно, что при наличии в системе внутренних необратимых процессов $d_i S/dt > 0$ и $P > 0$.

Положительное значение $d_e S/dt$ отвечает увеличению энтропии системы в результате обмена веществом и/или энергией с внешней средой. Отрицательное значение $d_e S/dt$ соответствует ситуации, когда отток положительной энтропии от системы во внешнюю среду (например, за счет оттока из системы теплоты или части вещества) превышает приток положительной энтропии извне, так

что в результате общий баланс обмена энтропией между системой и средой является отрицательным.

Разбиение величины изменения энтропии открытой системы на две составляющие $d_i S$ и $d_e S$ легко обнаруживает принципиальные различия в термодинамических свойствах открытых и изолированных систем.

Действительно, поскольку значение величины $d_e S/dt$, учитывающей процессы обмена с внешней средой, может быть и положительным, и отрицательным, то даже в случае выполнения неравенства $d_i S/dt > 0$ **общая энтропия открытой системы может как возрастать, так и убывать**. Это видно из того, что условию $d_i S/dt > 0$ могут соответствовать следующие ситуации с общим изменением энтропии системы:

- 1) $dS/dt > 0$, если $d_e S/dt > 0$ или $d_e S/dt < 0$, но $|d_e S/dt| < d_i S/dt$;
- 2) $dS/dt < 0$, если $d_e S/dt < 0$ и $|d_e S/dt| > d_i S/dt$;
- 3) $dS/dt = 0$, если $d_e S/dt < 0$ и $|d_e S/dt| = d_i S/dt$.

Последний случай соответствует установлению в системе **стационарного состояния**. В этом состоянии производство энтропии в системе $d_i S/dt$ компенсируется оттоком энтропии во внешнюю среду, так что общее изменение энтропии равно нулю:

$$dS = d_i S + d_e S = 0; \tag{16.5}$$

$$dS/dt = d_i S/dt + d_e S/dt = 0.$$

Существенно, что вывод о возможности уменьшения общей энтропии открытой системы даже при наличии в ней необратимых процессов (т.е. при $d_i S/dt > 0$) легко разрешает внешнее противоречие между фактом существования и развития живых организмов и строгой необходимостью выполнения второго начала классической термодинамики.

Действительно, развитие живых организмов сопровождается упорядочением вещества, составляющего организм. С точки зрения классической термодинамики это выглядит как самопроизвольное уменьшение энтропии живых систем и, конечно, явно противоречит второму закону термодинамики. Однако данное противоречие лишь кажущееся, поскольку увеличение энтропии определяет направление самопроизвольных процессов лишь для изолированных систем, а не открытых, какими являются живые организмы. В реальных условиях уменьшение общей энтропии организмов при их развитии осуществляется при условии

$$d_e S/dt < 0, |d_e S/dt| > d_i S/dt$$

за счет того, что во внешней среде идут **сопряженные процессы** с образованием положительной энтропии.

Действительно, общий *цикл* обмена веществом и энергией для живых организмов можно упрощенно представить как инициирующее этот цикл образование сложных молекул типа углеводов из CO_2 и воды в ходе фотосинтеза растений с последующей деградацией продуктов фотосинтеза вновь до CO_2 и воды в процессах дыхания в рассматриваемом организме. При этом привнесение отрицательной энтропии происходит только в момент электронного возбуждения молекулы хлорофилла за счет поглощения фотосинтезирующими организмами носителей чистой “свободной энергии” — квантов солнечного света, в результате чего становится возможным протекание первичных фотосинтетических реакций образования энергоемких веществ. Все происходящие далее биохимические процессы носят необратимый характер и идут только с увеличением энтропии. Отметим, однако, что уменьшение энтропии в живом организме за счет первичных актов фотосинтеза с избытком компенсируется увеличением энтропии в процессах генерации световых квантов в ходе термоядерных реакций на Солнце. Таким образом, выполнение второго начала термодинамики обеспечивается и для явления жизни, однако при этом необходимо рассматривать всю Солнечную систему в целом.

Уменьшение энтропии живых систем в ходе усвоения (ассимиляции) энергонасыщенных пищевых веществ и/или энергии солнечного света сопровождается одновременным увеличением энергии Гиббса или Гельмгольца этих систем. При этом приток “отрицательной” энтропии извне не следует непосредственно связывать лишь с увеличением организованности живых структур и одновременной потерей статистической “организованности” ассимилируемых пищевых веществ. Как будет видно из разд. 17.5, основной движущей силой для жизнедеятельности организмов является на самом деле **динамическая диссипация энергии** при деградации пищевых веществ, обеспечивающая высвобождение необходимой организму свободной энергии.

Уменьшение энтропии химически реакционноспособных абиогенных систем может быть достигнуто, например, генерацией внутри системы энергоемких частиц электролизом (за счет “свободной” энергии электричества) или светом (фотолизом), а также достаточно интенсивным обменом с внешней средой веществом или теплотой.

16.1.2. Значение $d_i S$ для однородной гомогенной системы при наличии химических превращений

Неравновесные системы с изотропными и постоянными во времени температурой и давлением представляют собой типичный и простейший частный случай реальных неравновесных систем. Примерами таких систем являются открытые или замкнутые системы, где протекают неинтенсивные химические реакции, т. е. ре-

акции, в которых молекулы исходных реагентов и продуктов могут рассматриваться в качестве термализованных.

Найдем $d_i S$ в таких открытых системах при наличии процессов, приводящих к изменению химического состава системы.

Если внутри открытой системы достигнуты изотропность и равновесие в отношении распределения температуры и давления (но не химического состава системы) и процессы обмена со средой протекают равновесно, такая система может рассматриваться как находящаяся в частично равновесном состоянии. При этом общее изменение энтропии такой системы, как было показано, описывается выражением (16.5), где в условиях замкнутости системы (т.е. при отсутствии обмена веществом) $d_e S = \delta Q/T$ описывает изменение энтропии открытой системы в результате ее равновесного теплообмена с окружающей средой. При этом

$$d_i S = dS - d_e S = dS - \delta Q/T. \quad (16.6)$$

Величина $d_i S$ соответствует самопроизвольному возрастанию энтропии внутри системы за счет химических превращений веществ, находившихся исходно в неравновесном состоянии, и возможному совершению при этом полезной работы.

Будем полагать, что система совершает только механическую работу расширения $\delta W = PdV$. Тогда согласно первому началу термодинамики

$$\delta Q = dU + PdV, \quad (16.7)$$

где dU — изменение внутренней энергии системы.

Подставляя в (16.6) выражение (16.7), получаем

$$d_i S = (1/T)(TdS - dU - PdV).$$

Согласно определению термодинамического потенциала Гиббса имеем

$$dG = -TdS + dU + PdV.$$

Отсюда следует, что при $T, P = \text{const}$

$$d_i S = -dG/T > 0.$$

Тогда скорость производства энтропии σ за счет протекания внутренних необратимых процессов

$$\sigma \equiv d_i S/dt = -(1/T)(dG/dt) > 0 \quad (16.8)$$

или, что то же,

$$P \equiv T\sigma = -dG/dt > 0.$$

Таким образом, скорость производства энтропии в открытой системе при постоянных температуре и давлении пропорциональна скорости уменьшения термодинамического потенциала Гиббса системы.

В соответствии со сделанным предположением в рассматриваемой частично равновесной (по T и P) системе единственной при-

чиной необратимости, а значит уменьшения ее термодинамического потенциала ($dG < 0$) и увеличения энтропии за счет внутренних процессов ($d_i S > 0$), являются химические реакции, самопроизвольное протекание которых приводит к изменению химического состава системы и соответствующему совершению работы. При протекании в системе элементарного или стехиометрического химического превращения j , описываемого реакцией

$$\sum_{\alpha} \nu_{j\alpha} A_{\alpha} = 0$$

и характеризуемого значением сродства A_j и скорости ν_j , выражение (16.8) преобразуется к виду

$$d_i S/dt = (1/T) A_j \nu_j > 0,$$

где A_{α} — вещества-реагенты, принимающие участие в превращении; ν_j — скорость химической реакции j , под которой понимают *число актов превращений* данного типа в единицу времени; $A_j = -\Delta G_j$ — текущее значение химического сродства, т. е. движущей силы этой химической реакции.

Значения A_j равны разности химических потенциалов начальных и конечных продуктов рассматриваемой реакции с учетом их стехиометрических коэффициентов в этой реакции:

$$A_j = -\Delta G_j = -\sum_{\alpha} \nu_{j\alpha} \mu_{\alpha}.$$

Как и ранее (см. часть I), $\mu_{\alpha} = \mu_{\alpha}^{\circ} + RT \ln a_{\alpha}$, где μ_{α}° — текущее значение стандартного химического потенциала компонента α ; a_{α} — его активность (для газофазной системы — фугитивность); $\nu_{j\alpha}$ — стехиометрический коэффициент в реакции j (для исходных реагентов $\nu_{j\alpha} < 0$, для продуктов реакции $\nu_{j\alpha} > 0$). Для термодинамически идеальной системы $\mu_{\alpha} = \mu_{\alpha}^{\circ} + RT \ln c_{\alpha}$, где c_{α} — молярная концентрация компонента (в газофазной системе — давление).

Очевидно, что при протекании в системе одновременно нескольких стехиометрических превращений

$$d_i S/dt = (1/T) \sum_j A_j \nu_j > 0.$$

Таким образом, **скорость производства энтропии в стехиометрическом химическом процессе пропорциональна произведению значений движущей силы процесса (химического сродства реакций) и скорости реакции.** Существенно, однако, что в реальных химически реакционноспособных системах в качестве стехиометрических химических процессов обычно можно рассматривать лишь элементарные химические реакции, т.е. реакции, осуществляемые в одну стадию и поэтому не имеющие промежуточных продуктов — интермедиатов (см. подраздел 16.4.1).

16.1.3. Термодинамическое сопряжение процессов

Пусть в системе одновременно протекают две необратимые стехиометрические **брутто-реакции**, реализуемые за счет некоторой совокупности элементарных химических реакций. Обозначим эти брутто-реакции индексами 1 и 2. Очевидно, что в общем случае условие $d_p S/dt > 0$ или, что то же,

$$A_1 v_1 + A_2 v_2 > 0 \quad (16.9)$$

в данной системе может выполняться не только при $A_1 v_1 > 0$, $A_2 v_2 > 0$, но и, например, при $A_1 v_1 < 0$, $A_2 v_2 > 0$.

Первую реакцию в этом случае называют **сопряженной**, а вторую, способную в соответствии с требованиями термодинамики протекать самопроизвольно, — **сопрягающей**. Именно термодинамическое сопряжение двух процессов позволяет сопряженной реакции протекать в принципе даже в таком направлении, когда величины A_1 и v_1 обладают разными знаками, т.е. когда осуществление реакции 1 формально приводит к уменьшению энтропии. Как будет показано в гл. 17, сопряжение реакций может возникать обычно только в ситуации, когда брутто-процессы состоят из набора элементарных стадий, которые имеют общие для этих брутто-реакций интермедиаты, не входящие непосредственно в запись стехиометрических брутто-превращений.

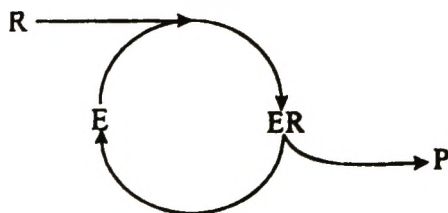
Типичными примерами сопрягающей и сопряженной реакций являются соответственно реакция, катализируемая некоторым катализатором, и непосредственно замкнутая цепь химических превращений собственно катализатора в ходе его промежуточных химических взаимодействий с реагентами. Простейшая совокупность таких реакций для катализируемой брутто-реакции



может быть изображена схемой Михаэлиса—Ментен:



или в наглядной графической иллюстрации



где R и P — исходный реагент и продукт каталитической реакции соответственно; E и ER — “свободная” форма катализатора и каталитический интермедиат.

При этом сопрягающей реакцией является непосредственно катализируемая реакция (16.10), а сопряженной — циклические превращения (16.11) с участием катализатора. Сопряжение процессов происходит за счет наличия общего интермедиата ER.

Реальные каталитические процессы описываются схемами, намного более сложными, чем последовательность реакций (16.11). Еще более сложным примером сопряжения химических систем является жизнедеятельность живых организмов за счет реакций клеточного метаболизма.

Если в системе с двумя стехиометрическими брутто-реакциями протекание сопряженной реакции уменьшает энтропию, условие (16.9) определяет верхний допустимый предел скорости самопроизвольной сопряженной реакции:

$$|v_1| \leq |A_2 v_2 / A_1|.$$

Это позволяет связать чисто термодинамический параметр сопряженного процесса — химическое сродство — с важнейшей кинетической характеристикой — скоростью реакции. При этом отношение $|v_1 A_1 / v_2 A_2|$ можно рассматривать как энергетическую эффективность сопряжения, показывающую, какая доля энергии сопрягающей реакции “вкладывается” в термодинамически запрещенную сопряженную.

Термодинамическое сопряжение может наблюдаться не только для химических реакций, но и для других термодинамических процессов (переноса вещества, теплоты и т.п.). Наличие верхнего допустимого предела энергетической эффективности сопряжения не является, естественно, свидетельством того, что сопряжение в системе реально имеет место. Как уже указывалось, необходимым условием сопряжения химических брутто-реакций является наличие как минимум одного общего промежуточного компонента (интермедиата). Нахождение истинной величины сопряжения — отдельная и обычно очень конкретная задача (см. разд. 18.4).

В биологии существование термодинамического сопряжения необходимо для обеспечения возможности использования живыми организмами энергии, выделяемой в реакциях клеточного метаболизма. Необратимые химические процессы в клетке являются причиной деградации энергии Гиббса системы в теплоту и приводят к диссипации (рассеянию) энергии. Однако наличие сопряжения таких химических процессов с реакциями ассимиляции пищевых веществ в клетке частично предотвращает эти потери энергии и тем самым обеспечивает возможность развития или жизнедеятельности клетки и запасаения энергии, выделенной в ходе самопроизвольных метаболических реакций, в форме химических связей и клеточных структур живого организма. При этом скорость общего изменения энтропии $d_p S / dt$ для сопряженных метаболических процессов внутри клетки всегда остается положительной.

16.2. Движущие силы и скорости необратимых термодинамических процессов и соотношения между ними

Взаимосвязь между движущими силами и скоростями термодинамических процессов играет важнейшую роль в термодинамике неравновесных процессов, в том числе химически реакционноспособных, и биологических системах.

В общем случае локальная скорость производства энтропии σ в единичном объеме системы может быть найдена из соотношения

$$\sigma = \frac{P}{T} \frac{d(\rho s)}{dt} = \sum_i \frac{\partial(\rho s)}{\partial a_i} \frac{da_i}{dt},$$

где s — локальная энтропия, отнесенная к единице массы вещества системы (плотность распределения энтропии); ρ — плотность этого вещества в данной точке системы; a_i — локальное значение макроскопического термодинамического параметра i .

По определению, величина

$$da_i/dt \equiv J_i,$$

т.е. скорость изменения параметра a_i , называется **термодинамическим потоком** параметра a_i (процесса, характеризующегося параметрами a_i), а величина

$$T \frac{\partial(\rho s)}{\partial a_i} \equiv X_i$$

называется **термодинамической силой**, сопряженной этому потоку и параметру a_i . В зависимости от природы параметра a_i величины X_i и J_i могут быть как скалярными, так и векторными.

Иногда термодинамические силы вводят непосредственно по отношению к величине σ : $\tilde{X}_i = \partial(\rho s)/\partial a_i$. При этом очевидна связь между \tilde{X}_i и X_i : $X_i = T \tilde{X}_i$.

Очевидно, что во всех случаях скорость производства энтропии в изотермической единице объема системы с температурой T описывается соотношением

$$\sigma = \sum_i \tilde{X}_i J_i = (1/T) \sum_i X_i J_i > 0,$$

в то время как скорость рассеяния (диссипации) энергии в этом же объеме — соотношением

$$P = T\sigma = \sum_i X_i J_i > 0.$$

Очевидно также, что для единичного объема изотермической системы с температурой системы T

$$d_i S/dt = \frac{1}{T} \sum_i X_i J_i.$$

Понятие термодинамической силы (средства) X_i является центральным для термодинамики неравновесных процессов, так как оно эквивалентно понятию движущей силы конкретного необратимого процесса. Термодинамические силы возникают при пространственной неоднородности системы (например, при наличии в системе неоднородностей по температуре, концентрации, давлению и т.п.) или в пространственно-однородных системах с химически реакционноспособными компонентами, не достигшими термодинамического равновесия за счет соответствующих химических превращений.

Если в качестве термодинамического параметра a_i некоторой стехиометрической реакции выступает ее химическая переменная ξ (см. гл. 2), то

$$J_\xi = d\xi/dt \equiv v,$$

и, следовательно,

$$X_\xi = T \frac{\partial(\rho s)}{\partial \xi} = -\Delta G \equiv A.$$

Таким образом, термодинамический поток параметра ξ соответствует скорости химической реакции, а термодинамическая сила соответствует текущему значению средства этой реакции. Ниже (например, при вводе абсолютных значений “усеченных” констант скорости) скорость химической реакции будет обычно относиться, как это принято в химической кинетике, к числу актов превращений не во всей системе в целом, а в *единице объема*; переход к параметрам, характеризующим всю систему в целом, не составляет при этом труда.

16.3. Термодинамические силы в системах с пространственной неоднородностью

Неравновесные в термодинамическом отношении системы нередко рассматривают при наличии в них пространственных потоков вещества или теплоты. Очевидно, что такие системы должны быть пространственно неоднородными. Ниже рассмотрены математические приемы расчета термодинамических сил и потоков в таких системах, а также связь этих величин с привычными термодинамическими параметрами.

16.3.1. Расчет термодинамических сил в системах с пространственной неоднородностью

Для расчета термодинамических сил в системах с пространственной неоднородностью существенным является математическое понятие дивергенции. Под дивергенцией (расхождением) векторного поля \vec{a} в точке (x, y, z) понимают скалярную величину

$$\operatorname{div} \vec{a} \equiv \vec{\nabla} \vec{a} \equiv \nabla_i a^i = \frac{\partial P}{\partial x} = \frac{\partial Q}{\partial y} = \frac{\partial R}{\partial z},$$

где P, Q, R — компоненты вектора \vec{a} .

Физический смысл дивергенции — предел отношения *потока* векторного поля через замкнутую поверхность, окружающую некоторую точку, к объему, ограничиваемому ею, когда эта поверхность стягивается к точке.

Если рассматривать \vec{a} как поле скоростей в установившемся течении несжимаемой жидкости, то $\operatorname{div} \vec{a}$ означает интенсивность источника ($\operatorname{div} \vec{a} > 0$) или стока ($\operatorname{div} \vec{a} < 0$), находящегося в этой точке. В отсутствие источника или стока $\operatorname{div} \vec{a} = 0$.

Свойства оператора дивергенции:

$$\begin{aligned} \operatorname{div} (\vec{a} + \vec{b}) &= \operatorname{div} \vec{a} + \operatorname{div} \vec{b}, \\ \operatorname{div} (\varphi \vec{a}) &= \varphi \operatorname{div} \vec{a} + \vec{a} \operatorname{grad} \varphi, \\ \operatorname{div} \operatorname{grad} \varphi &= \Delta \varphi, \end{aligned}$$

где Δ — оператор Лапласа; $\operatorname{grad} \varphi \equiv \vec{\nabla} \varphi = \vec{e}_i \partial \varphi / \partial x_i$ — оператор градиента скалярной величины φ .

По теореме Остроградского локальное значение всякой экстенсивной величины $B(\vec{r}, t)$ макроскопической системы подчиняется уравнению баланса

$$\partial B / \partial t = -\operatorname{div} \vec{J}_{B, \text{полн}} + \sigma_B,$$

где $\vec{J}_{B, \text{полн}}$ — плотность полного потока величины B в точке \vec{r} , σ_B — плотность источников величины B в рассматриваемой точке, т.е. отнесенная к объему скорость изменения величины B за счет ее “источников”.

Будем полагать, что $B = \rho b$, где ρ — плотность вещества, b — значение B , отнесенное к единице массы.

Очевидно, что вследствие безусловного выполнения принципа сохранения массы справедливо гидродинамическое уравнение непрерывности

$$\partial \rho / \partial t = -\operatorname{div}(\rho \vec{u}),$$

где \vec{u} — массовая скорость в данной точке $\vec{r}(x, y, z)$ в момент t .

В общем случае можно полагать, что

$$\vec{J}_{B, \text{полн}} = B \vec{u} + \vec{J}_B,$$

где $B \vec{u}$ — конвективный поток величины B ; \vec{J}_B — неконвективная часть этого потока (тепловой, диффузионный потоки и др.).

При этом

$$\partial(\rho b) / \partial t = -\operatorname{div}(\rho b \vec{u} + \vec{J}_B) + \sigma_B,$$

где $\partial(\rho b) / \partial t$ определяет изменение величины $B = \rho b$ в данной неподвижной точке пространства.

Производную $\partial(\rho b)/\partial t$ можно выразить через *полную* (субстанциальную) производную величины B , относящуюся к передвигающейся в пространстве “частице” сплошной среды. Для этого учтем, что полное изменение dB величины B частицы вещества складывается из двух частей — из изменения B в данном месте пространства, $(\partial B/\partial t)dt$, и изменения B при переходе от данной точки к точке, удаленной на расстояние $d\vec{r}$, пройденное рассматриваемой частицей вещества за время dt :

$$\frac{\partial B}{\partial x} dx + \frac{\partial B}{\partial y} dy + \frac{\partial B}{\partial z} dz = (d\vec{r}, \vec{\nabla})B \equiv (d\vec{r}, \vec{\nabla} B).$$

Следовательно,

$$dB/dt = (\partial B/\partial t) + (\vec{u}, \vec{\nabla})B.$$

Поэтому закон сохранения массы можно записать в виде

$$d\rho/dt = -\rho \operatorname{div} \vec{u}.$$

Из уравнения баланса величины B получим

$$\rho db/dt = -\operatorname{div} \vec{J}_B + \sigma_B.$$

Используя это выражение для баланса энтропии, которая также является экстенсивной величиной, получим

$$\rho ds/dt = -\operatorname{div} \vec{J}_s + \sigma, \quad (16.12)$$

где \vec{J}_s — плотность потока энтропии; σ — локальная скорость возникновения (производства) энтропии.

Для нахождения явного вида \vec{J}_s и σ формулу (16.12) сопоставим с выражением для $\rho ds/dt$, полученным из уравнения Гиббса:

$$Tds = du + p d\bar{v} - \sum_i \mu_i dc_i,$$

где s и p — локальные энтропия и давление; u — локальная плотность внутренней энергии; \bar{v} — удельный объем ($\bar{v} = \rho^{-1}$, ρ — локальная плотность массы среды); μ_i и c_i — локальные химический потенциал и концентрация компонента i соответственно.

Из данного выражения следует, что

$$\rho \frac{ds}{dt} = \frac{\rho}{T} \frac{du}{dt} + \frac{\rho p}{T} \frac{d\bar{v}}{dt} - \sum_i \frac{\rho \mu_i}{T} \frac{dc_i}{dt}.$$

16.3.2. Примеры расчета термодинамических сил

Перенос теплоты за счет теплопроводности

Найдем уравнение баланса энтропии с явным видом для \vec{J}_s и σ в однородном твердом теле, в котором имеется *градиент температуры*. При этом будем пренебрегать изменением объема вследствие теплового расширения; поток частиц в твердом теле также исключен. Поэтому для данного случая имеем

$$\frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \frac{du}{dt} = \frac{c_v dT}{T dt}.$$

В силу закона сохранения энергии в данной системе $\sigma_Q = 0$, поэтому

$$\rho du/dt = -\operatorname{div} \vec{J}_s,$$

где \vec{J}_Q — плотность потока теплоты (векторная величина).

Из этих уравнений для баланса энтропии получаем

$$\rho ds/dt = -(1/T)\operatorname{div} \vec{J}_Q.$$

Приведем это уравнение к виду, соответствующему уравнению (16.12). Поскольку

$$\operatorname{div} \frac{\vec{J}_Q}{T} = \frac{1}{T} \operatorname{div} \vec{J}_Q + (\vec{J}_Q, \vec{\nabla} \frac{1}{T}) = \frac{1}{T} \operatorname{div} \vec{J}_Q - \frac{1}{T^2} (\vec{J}_Q, \vec{\nabla} T),$$

получаем

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\operatorname{div} \frac{\vec{J}_Q}{T} - \frac{1}{T^2} (\vec{J}_Q, \vec{\nabla} T).$$

После сопоставления с выражением (16.12) для плотности потока энтропии получим выражение

$$\vec{J}_s = \vec{J}_Q/T.$$

При этом локальная скорость производства энтропии

$$\sigma = -(\vec{J}_Q, \frac{1}{T^2} \vec{\nabla} T).$$

Поскольку из определения термодинамической силы в случае векторных величин следует

$$\sigma = \frac{1}{T} \vec{J}_Q \vec{X}_Q = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^3 J_{Qi} X_{Qi},$$

находим

$$X_{Qi} = -\frac{1}{T} \nabla_i T \equiv -\frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i},$$

где X_{Qi} — декартова компонента термодинамической силы, соответствующая декартовой координате i потока теплоты \vec{J}_Q .

Дополнительно привлекая установленные многовековым опытом соотношения между потоками теплоты и градиентами температуры, можно показать, что в соответствии со вторым началом термодинамики $\sigma \geq 0$.

Действительно, по закону теплопроводности Фурье

$$\vec{J}_Q = -\lambda \vec{\nabla} T,$$

где λ — коэффициент теплопроводности

Поскольку из повседневного опыта, лежащего в основе второго начала термодинамики, известно, что коэффициент λ всегда неотрицателен, получаем

$$\sigma = \frac{\lambda}{T^2} (\vec{\nabla} T, \vec{\nabla} T) \geq 0.$$

Очевидно, что для всей системы в целом также

$$d_i S/dt = \int_v \sigma dv = \int_v \frac{\lambda}{T^2} (\vec{\nabla} T, \vec{\nabla} T) dv \geq 0.$$

Перенос вещества за счет диффузии

Рассмотрим систему, в которой находится диффундирующее вещество, характеризующееся локальным значением химического потенциала $\mu = \mu^0 + RT \ln c$.

Для такой системы, пренебрегая изменением внутренней энергии и работой, совершаемой при диффузии вещества, имеем

$$Tds = -\mu dc$$

или

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\rho \frac{\mu}{T} \frac{dc}{dt}.$$

Учитывая, что вследствие закона сохранения массы

$$\rho dc/dt = -\operatorname{div} \vec{J}_c,$$

где \vec{J}_c — поток диффундирующего вещества (вектор), получим

$$\rho ds/dt = + \frac{\mu}{T} \operatorname{div} \vec{J}_c.$$

Учитывая, что

$$\operatorname{div} \left(\frac{\mu}{T} \vec{J}_c \right) = \frac{\mu}{T} \operatorname{div} \vec{J}_c + \left(\vec{J}_c, \vec{\nabla} \frac{\mu}{T} \right),$$

приведем выражение для $\rho ds/dt$ к форме, аналогичной выражению (16.12):

$$\rho ds/dt = -\operatorname{div} \left(-\frac{\mu}{T} \vec{J}_c \right) - \left(\vec{J}_c, \vec{\nabla} \frac{\mu}{T} \right).$$

Отсюда сразу получаем плотность потока энтропии для диффузии вещества:

$$\vec{J}_s = -(\mu/T) \vec{J}_c.$$

Так как $\sigma = \frac{1}{T} \vec{J}_c \vec{X}_c = -(\vec{J}_c, \vec{\nabla} \frac{\mu}{T})$, вызывающая поток \vec{J}_c термодинамическая сила \vec{X}_c выражается соотношением

$$\vec{X}_c = -T \vec{\nabla} (\mu/T).$$

Существенно, что поток \vec{J}_c также пропорционален градиенту величины μ/T . Действительно, из закона диффузии Фика

$$\vec{J}_c = -D \nabla c,$$

где $D > 0$ — коэффициент диффузии.

Поскольку для термодинамически идеальных систем $c \approx \exp[(\mu - \mu^0)/RT]$, в изотермической системе c не зависящим от c коэффициентом диффузии D

$$\vec{J}_c \sim \vec{\nabla} \exp[(\mu - \mu^0)/RT] = \exp[(\mu - \mu^0)/RT] \vec{\nabla} \frac{\mu}{RT} \sim \vec{\nabla} \frac{\mu}{T}.$$

Очевидно, что и для диффузии вследствие $D > 0$ выполняется соотношение $\sigma \geq 0$.

Протекание электрического тока в твердом проводнике

Локальное значение удельной мощности выделения джоулевой теплоты dq/dt в единице объема твердого проводника при протекании через него электрического тока плотностью j равно

$$dq/dt = -j \nabla \varphi \equiv -j \vec{E},$$

где $\nabla\phi$ — градиент потенциала электрического поля ϕ в проводнике, по определению равный локальному значению напряженности электрического поля E .

Таким образом,

$$\frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \frac{dq}{dt} = -\frac{1}{T} \vec{j} \vec{E}.$$

Очевидно, что поток электричества (вектор) $\vec{J}_e \equiv \vec{j}$, а термодинамическая движущая сила процесса $\vec{X} = \vec{E} \equiv -\vec{\nabla}\phi$. При этом также обязательно выполняется $\sigma \geq 0$.

16.4. Термодинамические силы в пространственно однородных системах

Типичным представителем неравновесной пространственно однородной системы является изотропная система с протекающей в ней химической реакцией. Использование приемов неравновесной термодинамики для химически реакционноспособных систем имеет свои особенности, поскольку в отличие от процессов, например, тепло- и массопереноса, характеризующихся обычно непрерывным изменением температуры и концентраций, химические превращения эквивалентны переходам между *дискретными* состояниями, которым отвечают определенные *реакционные группы*. Под такими группами мы далее будем понимать группы реагентов, способных к взаимным химическим превращениям. Поэтому далее все параметры, описывающие такие превращения, будут снабжаться двумя латинскими индексами. Например, под химической реакцией ij мы будем понимать преобразование реакционной группы i в реакционную группу j .

Существенно также, что при этом необходимо различать *элементарные* реакции и *стехиометрические брутто-реакции*. Вещества-реагенты будем нумеровать греческими индексами.

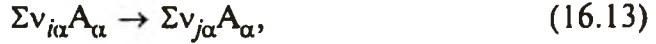
16.4.1. Потoki и термодинамические силы в химически реакционноспособной системе

Выше было показано, что термодинамические потоки в химически реакционноспособных системах непосредственно связаны со скоростью химических реакций. Выявление взаимосвязи между скоростью химической реакции и физико-химическими параметрами системы (концентрацией реагентов, температурой и др.) является предметом специального раздела физической химии — химической кинетики.

Традиционно в химической кинетике оперируют параметрами типа констант скоростей и концентраций реагентов, что не очень удобно для термодинамического анализа, где наиболее эффективными оказываются понятия типа химического потенциала. Поэтому для рассмотрения химических процессов в неравновесной термо-

динамике более удобной является специальная “термодинамическая” запись кинетических уравнений.

Рассмотрим термически инициированную элементарную химическую реакцию ij



где A_{α} — компоненты реакции с концентрацией c_{α} ($\alpha = 1, 2, \dots, k$); $v_{i\alpha}$ — стехиометрический коэффициент, с которым этот компонент входит в реакционную группу i .

Принято считать, что абсолютная скорость \bar{v}_{ij} этой реакции ij , т.е. число актов превращений группы реагентов i в группу реагентов j в единице объема и в единицу времени при протекании реакции при заданных температуре и давлении и сохранении распределения Больцмана в заселенности энергетических уровней переходного состояния (активированного комплекса) описывается законом действующих масс:

$$\bar{v}_{ij} = k_{ij} \prod_{\alpha} c_{\alpha}^{v_{i\alpha}},$$

где k_{ij} — константа скорости превращения $i \rightarrow j$.

Учитывая, что в общем случае $\mu_{\alpha} = \mu_{\alpha}^{\circ} + RT \ln(\gamma_{\alpha} c_{\alpha})$, где γ_{α} — коэффициент активности вещества α , данное выражение для скорости элементарной химической реакции *любого порядка* можно записать в простом виде

$$\bar{v}_{ij} = \varepsilon_{ij} \tilde{n}_i. \quad (16.14)$$

Здесь введены обозначения

$$\varepsilon_{ij} = k_{ij} \exp(-\sum_{\alpha} v_{i\alpha} \mu_{\alpha}^{\circ} / RT) / \prod_{\alpha} \gamma_{\alpha}^{v_{i\alpha}} = k_{ij} \exp(-G_i^{\circ} / RT) / \prod_{\alpha} \gamma_{\alpha}^{v_{i\alpha}} \quad (16.15)$$

и

$$\begin{aligned} \tilde{n}_i &= \exp(\mu_i / RT) \equiv \exp\left(\sum_{\alpha=1}^k v_{i\alpha} \mu_{\alpha} / RT\right) \equiv \\ &\equiv \prod_{\alpha=1}^k \exp(v_{i\alpha} \mu_{\alpha} / RT) \equiv \prod_{\alpha=1}^k \tilde{n}_{\alpha}^{v_{i\alpha}}. \end{aligned} \quad (16.16)$$

$G_i^{\circ} \equiv \mu_i^{\circ} = \sum_{\alpha=1}^k v_{i\alpha} \mu_{\alpha}^{\circ}$ соответствуют стандартному а $\mu_i = \sum_{\alpha=1}^k v_{i\alpha} \mu_{\alpha}$ —

реальному потенциалу Гиббса реакционной группы i . Соответствие записи (16.14) и последующих соотношений необходимым размер-

ностям осуществляется, как всегда в термодинамике, через выбор стандартных состояний.

При подобном разделении параметров *усеченные константы скорости* ϵ_{ij} пропорциональны “вероятности” осуществления реакции по данному пути и содержат динамические характеристики системы, зависящие только от свойств активированного комплекса, который постулируется единственным для элементарного процесса*. Величина $\tilde{n}_\alpha \equiv \exp(\mu_\alpha/RT)$ носит название “**абсолютной активности**” компонента α .

Очевидно, что запись скорости реакции в виде (16.14) применима и для случая, когда одна и та же реакция может осуществляться несколькими путями, которым соответствуют различные

* Исходя из теории активированного комплекса можно найти более детальное выражение для параметра ϵ_{ij} . Действительно, для скорости протекания элементарной химической реакции $i \rightarrow j$ теория активированного комплекса предсказывает следующую зависимость:

$$\bar{v}_{ij} = \chi_{ij} \frac{k_B T}{h} \exp(-\Delta G_{ij}^{\ddagger \circ}/RT) \prod_{\alpha=1}^k \frac{(\gamma_\alpha c_\alpha)^{\nu_{i\alpha}}}{\gamma_{ij}^{\ddagger}}$$

где значение $\Delta G_{ij}^{\ddagger \circ}$ является разностью стандартных потенциалов (например, образования) Гиббса для нетермализованного переходного состояния (активированного комплекса) и исходных реагентов:

$$\Delta G_{ij}^{\ddagger \circ} = G_{ij}^{\ddagger \circ} - \sum_{\alpha=1}^k \nu_{i\alpha} G_\alpha^\circ \equiv \mu_{ij}^{\ddagger \circ} - \sum_{\alpha=1}^k \nu_{i\alpha} \mu_\alpha^\circ \equiv \mu_{ij}^{\ddagger \circ} - G_i^\circ.$$

Здесь γ_{ij}^{\ddagger} — коэффициент фугитивности или активности переходного состояния; χ_{ij} — безразмерный коэффициент “проницаемости” активационного барьера. Выражение для \bar{v}_{ij} можно переписать в виде

$$\bar{v}_{ij} = \frac{k_B T}{h} \exp(-\mu_{ij}^{\ddagger \circ}/RT) \exp\left(\sum_{\alpha=1}^k \frac{\nu_{i\alpha} \mu_\alpha^\circ}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \exp(-\mu_{ij}^{\ddagger \circ}/RT) \tilde{n}_i,$$

где $\mu_{ij}^{\ddagger \circ} = \mu_{ij}^{\ddagger \circ} + RT \ln \gamma_{ij}^{\ddagger}$ — “стандартный химический потенциал” активированного комплекса, учитывающий неидеальность среды (этот потенциал может формально учитывать и проницаемость барьера χ_{ij} в результате соответствующей коррекции значения $\mu_{ij}^{\ddagger \circ}$); μ_α° — химические потенциалы исходных реагентов. Отсюда

$$\epsilon_{ij} = \frac{k_B T}{h} \exp(-\mu_{ij}^{\ddagger \circ}/RT).$$

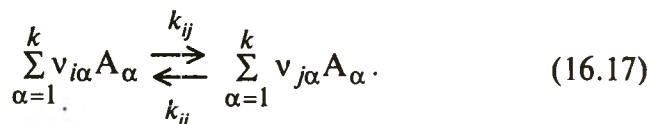
Таким образом, действительно параметр ϵ_{ij} в первом приближении не зависит от стандартных термодинамических характеристик реагентов и зависит лишь от термодинамических характеристик активированного комплекса (переходного состояния).

переходные состояния. При этом параметр ϵ_{ij} будет являться суммой вероятностей осуществления реакции по всем возможным каналам.

В силу своего определения ϵ_{ij} симметричны относительно перестановки индексов i и j , поскольку прямой и обратной элементарной реакциям соответствует одно и то же переходное состояние. Вывод о симметрии ϵ_{ij} может быть сделан и из необходимости выполнения принципа детального равновесия (см. ниже).

Запись скорости химических реакций через величины \tilde{n}_i особенно удобна для совместного кинетико-термодинамического анализа, учитывающего обратимость химических процессов.

Действительно, рассмотрим произвольную элементарную реакцию ij с учетом ее обязательной обратимости:



Описывать эту реакцию естественно с помощью “химической переменной” ξ_{ij} , характеризующей глубину реакции. При этом полная скорость данной реакции, учитывающая и прямой, и обратный каналы превращения, определяется как $v_{ij} = d\xi_{ij}/dt$ и соответствует разности числа актов химических превращений в прямом и обратном направлениях в единице объема и в единицу времени:

$$v_{ij} = \frac{d\xi_{ij}}{dt} = \bar{v}_{ij} - \bar{v}_{ji} = \epsilon_{ij} \tilde{n}_i - \epsilon_{ji} \tilde{n}_j.$$

Поскольку для всех элементарных реакций, подчиняющихся правилу детальной обратимости и детального равновесия, $v_{ij} = 0$ при $\mu_i = \mu_j$ или, что то же, при $\tilde{n}_i = \tilde{n}_j$, то с необходимостью $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$ и как следствие

$$J \equiv \frac{d\xi_{ij}}{dt} = v_{ij} = \epsilon_{ij} (\tilde{n}_i - \tilde{n}_j). \quad (16.18)$$

Выражение (16.18) имеет наглядный физический смысл и показывает направление химического процесса $i \rightleftharpoons j$ в зависимости от соотношения величин \tilde{n}_i и \tilde{n}_j . В силу этого величину \tilde{n}_i удобно называть **термодинамическим напором** i -й реакционной группы. Существенно, что разность логарифмов напоров \tilde{n}_i и \tilde{n}_j (равная логарифму отношения напоров), умноженная на RT , является не

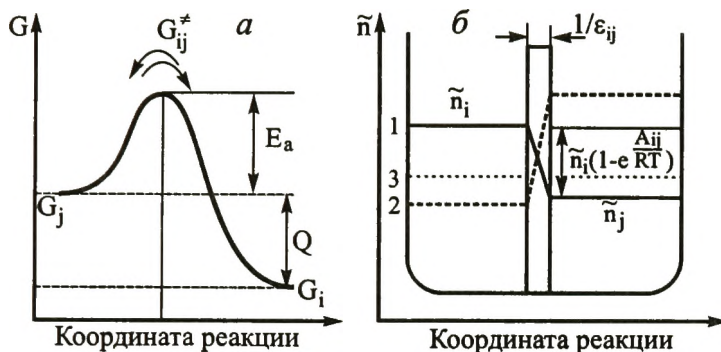


Рис. 16.1. Графическая интерпретация протекания элементарной реакции (16.13) в общепринятых энергетических координатах с активационным барьером (а) и в координатах с термодинамическими напорами реагентов (б):

1 — протекание процесса слева направо ($A_{ij} > 0$); 2 — в обратном направлении; 3 — ($A_{ij} = 0$) — термодинамическое равновесие (Координата реакции соответствует движению атомов через активированный комплекс из исходной реакционной группы i в другую j через пористую перегородку толщиной $1/\epsilon_{ij}$.)

чем иным, как текущим термодинамическим сродством A_{ij} реакции между реакционными группами i и j , т. е. термодинамической силой X_{ij} , отвечающей потоку J_{ij} :

$$\begin{aligned}
 X_{ij} = A_{ij} = -\Delta G_{ij} = \mu_i - \mu_j &= \sum_{\alpha=1}^k \nu_{i\alpha} \mu_{\alpha} - \sum_{\alpha=1}^k \nu_{j\alpha} \mu_{\alpha} = \\
 &= RT(\ln \tilde{n}_i - \ln \tilde{n}_j) = RT \ln(\tilde{n}_i / \tilde{n}_j).
 \end{aligned}
 \tag{16.19}$$

При $\tilde{n}_i > \tilde{n}_j$ процесс протекает слева направо, при обратном соотношении — справа налево. Эти условия эквивалентны наличию положительного сродства реакции для заданного направления самопроизвольных превращений.

Используя (16.19), выражение (16.18) можно переписать в виде

$$v_{ij} = \epsilon_{ij} \tilde{n}_i [1 - \exp(-A_{ij}/RT)].
 \tag{16.20}$$

В случае равенства термодинамических напоров $\tilde{n}_i = \tilde{n}_j$ для всех возможных в системе реакций ij система находится в состоянии устойчивого термодинамического равновесия ($A_{ij} \equiv 0!$), и поэтому, естественно, суммарные скорости всех возможных реакций равны нулю.

На рис. 16.1 представлена сопоставительная графическая интерпретация протекания химической реакции в общепринятых "энергетических" и обсуждаемых "термодинамических" координатах. Заметим, что традиционные энергетические ко-

ординаты всегда соответствуют фиксированной (обычно единичной) концентрации реагентов и поэтому отражают соотношение стандартных значений изображаемых параметров. В то же время термодинамические координаты отражают протекание процесса в реальных условиях, не ограничиваемых стандартными химическими потенциалами или термодинамическими напорами.

Термодинамическая (или, как иногда ее называют, "каноническая") форма записи кинетических уравнений оказывается удобной для совместного кинетико-термодинамического анализа обратимых химических процессов, особенно протекающих в стационарном режиме.

Термодинамический поток J_{ij} параметра ξ_{ij} по определению равен скорости реакции, поэтому может быть выражен следующим образом:

$$J_{ij} = v_{ij} = \varepsilon_{ij}(\tilde{n}_i - \tilde{n}_j).$$

Термодинамическая сила X_{ij} , отвечающая этому потоку, равна текущему значению сродства для данной реакции:

$$X_{ij} = A_{ij} = \mu_i - \mu_j \equiv RT (\ln \tilde{n}_i - \ln \tilde{n}_j) \equiv RT \ln (\tilde{n}_i / \tilde{n}_j).$$

Очевидно, что скорость производства энтропии по каналу элементарной термически инициированной реакции ij в единице объема рассматриваемой системы равна

$$\sigma_{ij} = \frac{v_{ij} A_{ij}}{T} = \frac{v_{ij} (\mu_i - \mu_j)}{T} = R \varepsilon_{ij} (\tilde{n}_i - \tilde{n}_j) (\ln \tilde{n}_i - \ln \tilde{n}_j) \geq 0,$$

где $\sigma_{ij} = 0$ отвечает условию $\tilde{n}_i = \tilde{n}_j$, т.е. **парциальному равновесию** по реакционным группам i и j .

В случае, если обсуждается поток не по химической переменной ξ_{ij} , а по концентрации химического компонента α , то рассматриваемая элементарная реакция дает только одну из составляющих этого потока:

$$\begin{aligned} J_{ij}(\alpha) = v_{ij}(\alpha) &= (v_{j\alpha} - v_{i\alpha}) \frac{d\xi_{ij}}{dt} = \varepsilon_{ij} (v_{j\alpha} - v_{i\alpha}) (\tilde{n}_i - \tilde{n}_j) \equiv \\ &\equiv \varepsilon_{ij} (\tilde{n}_i - \tilde{n}_j) \frac{\partial (\ln \tilde{n}_j - \ln \tilde{n}_i)}{\partial \ln \tilde{n}_\alpha}. \end{aligned}$$

Полный поток по концентрации компонента α (**скорость реакции по компоненту α**) складывается из всех возможных каналов превращения компонента α :

$$\begin{aligned} J(\alpha) = v_\alpha &\equiv \frac{dc_\alpha}{dt} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j J_{ij}(\alpha) = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j (v_{j\alpha} - v_{i\alpha}) \frac{a_{\zeta_{ij}}}{dt} = \\ &= \frac{1}{2} (v_{j\alpha} - v_{i\alpha}) \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} (\tilde{n}_i - \tilde{n}_j) \equiv \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} (\tilde{n}_i - \tilde{n}_j) \frac{\partial(\ln \tilde{n}_i - \ln \tilde{n}_j)}{\partial \ln \tilde{n}_\alpha} = \\ &= \frac{1}{2RT} \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} (\tilde{n}_i - \tilde{n}_j) \frac{\partial X_{ij}}{\partial \ln \tilde{n}_\alpha}. \end{aligned}$$

Здесь коэффициент $1/2$ введен во избежание повторного учета слагаемых при суммировании по всем каналам реакции, а переход от стехиометрических коэффициентов $v_{i\alpha}$ к частным производным по $\ln \tilde{n}_\alpha$ осуществлен в соответствии с определением параметра \tilde{n}_i [см. (16.16)].

Как видно, при протекании в системе сразу нескольких реакций поток по концентрации компонента в общем случае зависит сразу от многих термодинамических сил. При этом в системе с большим набором термически инициированных элементарных реакций полная скорость производства энтропии в единице объема оказывается равной

$$\sigma = \frac{R}{2} \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} (\tilde{n}_i - \tilde{n}_j) (\ln \tilde{n}_i - \ln \tilde{n}_j) \geq 0.$$

Задаваясь конкретной схемой химических превращений и используя приведенные выше соотношения, несложно описать термодинамику любой реакционноспособной системы непосредственно в ходе химических превращений и провести совместный кинетико-термодинамический анализ протекания процесса.

16.4.2. Связь между стационарной скоростью и термодинамическими силами в брутто-процессах

Как показано выше, произвольной совокупности элементарных химических процессов в общем случае приписать одну термодинамическую силу нельзя. Тем не менее в некоторых ситуациях *оказывается возможным ввести единую термодинамическую силу и для брутто-процесса*. Простейшим примером такой ситуации является химический брутто-процесс, реализующийся путем произвольной совокупности стационарных мономолекулярных элементарных превращений и характеризующийся в силу своей стационарности

постоянством во времени концентраций и, следовательно, химических потенциалов всех промежуточных компонентов - интермедиатов брутто-процесса.

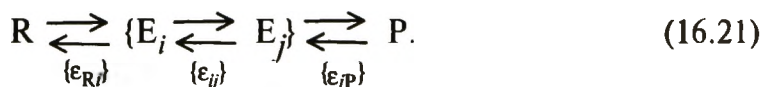
Обоснуем это серьезное утверждение, исходя из полной аналогии между приведенной в (16.18) записью скорости элементарной химической реакции v_{ij} и законом Ома для силы тока I_{ij} между двумя точками электрической цепи i и j , которые характеризуются электрическими потенциалами U_i и U_j :

$$I_{ij} = \frac{U_i - U_j}{R_{ij}} \equiv \sigma_{ij}(U_i - U_j),$$

где R_{ij} и σ_{ij} — активное сопротивление и соответствующая ему электропроводность участка цепи между точками i и j .

Роль электрического потенциала в кинетическом уравнении (16.18) выполняют термодинамические напоры групп реагентов \tilde{n}_i , в то время как параметр ϵ_{ij} оказывается эквивалентным электропроводности σ_{ij} .

В ситуации мономолекулярных или сводимых к ним* процессов любой сложности указанная аналогия дает возможность находить *стационарные* скорости химических реакций по компонентам при использовании для расчетов уравнения Кирхгофа для баланса втекающего и вытекающего тока во всех точках контакта электрической цепи с активной нагрузкой. Действительно, рассмотрим стационарный брутто-процесс, в котором превращения реагента (группы реагентов) R в конечный продукт (группу продуктов) P: $R \rightleftharpoons P$ — обеспечиваются за счет образования *произвольного* набора промежуточных соединений E_p , участвующих в *произвольной* совокупности мономолекулярных превращений:



Здесь под символом $\{E_i \xrightleftharpoons{\{\epsilon_{ij}\}} E_j\}$ понимается упомянутая произвольная совокупность промежуточных превращений ($i, j = 1, \dots, m$),

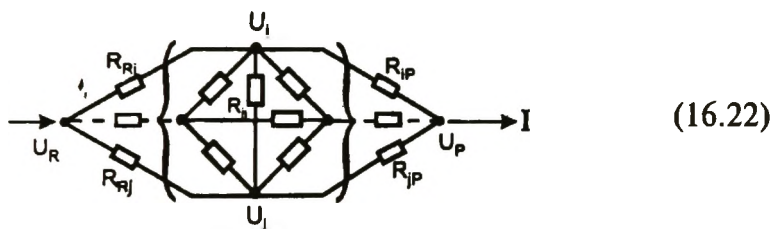
* Под процессами, сводимыми к мономолекулярным, можно понимать немномолекулярные процессы со строго постоянными комбинациями параметров \tilde{n}_α , причем заданное \tilde{n}_α должно присутствовать не более чем в одном параметре \tilde{n}_i . Это позволяет считать параметр \tilde{n}_i полностью независимым параметром, даже если он в соответствии с (16.16) является комбинацией параметров \tilde{n}_α для нескольких α или отражает немномолекулярный процесс по заданному α .

а под символами ϵ_{Ri} и ϵ_{jP} — усеченные константы скорости для превращений между группами реагентов R и E_i и P и E_j соответственно.

В режиме, стационарном по всем промежуточным компонентам E_j ,

$$v_{E_i} \equiv dc_{E_i}/dt = 0,$$

что соответствует равенству скоростей образования и расходования компонента E_j . Поэтому в электротехническом представлении совокупность реакций (16.21) опишется эквивалентной электрической схемой:



В этом легко убедиться, сопоставляя стационарные кинетические уравнения (в термодинамической записи) для системы (16.21) и закона Кирхгофа для втекания и вытекания тока во всех точках соединения эквивалентной электрической цепи (16.22). Действительно, как в электрической цепи отсутствует накопление электрического заряда в точках контакта резисторов, так и в стационарном режиме с течением времени не происходит дополнительного накопления или расходования вещества интермедиатов. В случае, если нет сводимости к мономолекулярным реакциям, в некоторых точках “контакта” кинетических сопротивлений могут появиться стехиометрические коэффициенты, отличные от единицы; на языке электрических цепей это будет означать отсутствие баланса по втекающему и вытекающему току для данной точки и, таким образом, приводить к нелинейностям и отклонению от канонической записи закона Кирхгофа.

Каждая точка сочленения резисторов на схеме (16.22) характеризуется своим потенциалом, причем все точки связаны между собой соответствующими сопротивлениями. Некоторые из этих сопротивлений могут иметь бесконечно большое значение, что соответствует отсутствию реакции по данному маршруту.

Из элементарного курса физики известно, что суммарный электрический ток I_Σ , протекающий между точками R и P, пропорционален разности электрических потенциалов между конечными точками цепи:

$$I_\Sigma = \sigma_{эфф}(U_R - U_P),$$

где $\sigma_{\text{эфф}}$ — эффективная электропроводность цепи, рассчитываемая с помощью уравнений Кирхгофа и равная некоторой *алгебраической комбинации* величин *только* сопротивлений, находящихся между точками R и P.

Для химического процесса (16.21) это означает, что его **суммарная скорость v_{Σ} в стационарном режиме также пропорциональна разности термодинамических напоров** исходной и конечной реакционных групп и равна

$$v_{\Sigma} = \varepsilon_{\text{эфф}} (\tilde{n}_{\text{R}} - \tilde{n}_{\text{P}}), \quad (16.23)$$

где $\varepsilon_{\text{эфф}}$ — алгебраическая комбинация только параметров $\{\varepsilon_{\text{R}i}, \varepsilon_{\text{P}}, \varepsilon_{ij}\}$; \tilde{n}_{R} и \tilde{n}_{P} — текущие значения термодинамических напоров реагентов и продуктов реакции.

Таким образом, рассмотренное химическое брутто-превращение действительно может быть описано единой термодинамической силой $A_{\Sigma\text{RP}} = \mu_{\text{R}} - \mu_{\text{P}}$, что означает возможность “сведения” в рассматриваемом случае стационарного брутто-процесса к некоторой эффективной элементарной реакции. Выражение (16.23) соответствует **формуле Хориуги-Борескова**, выведенной для частного случая стационарного протекания каталитических реакций и гласящей, что полная скорость брутто-процесса равна разности скоростей этого процесса в прямом и обратном направлениях.

Хорошо известным следствием закона Кирхгофа является то, что электрический потенциал в каждой промежуточной точке i описывается выражением

$$U_i = U_{\text{R}} + (U_{\text{P}} - U_{\text{R}})\delta_i,$$

где δ_i — некоторая алгебраическая комбинация только величин R_{ij} (σ_{ij}), отвечающая соотношению $0 \leq \delta_i \leq 1$.

Это означает, что в случае химической реакции стационарные значения термодинамических напоров интермедиатов также являются *промежуточными между значениями* термодинамических напоров исходной и конечной реакционных групп:

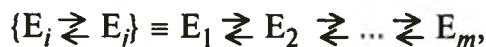
$$\tilde{n}_i = \tilde{n}_{\text{R}} + (\tilde{n}_{\text{P}} - \tilde{n}_{\text{R}})\delta_i, \quad (16.24)$$

где δ_i — соответствующая данному промежуточному соединению алгебраическая комбинация величин $\{\varepsilon_{\text{R}i}, \varepsilon_{\text{P}}, \varepsilon_{ij}\}$, причем $0 \leq \delta_i \leq 1$.

Иными словами, **значения термодинамических напоров (химических потенциалов) интермедиатов при стационарном протекании химических процессов обязаны находиться между значениями соответствующих величин для исходного реагента и конечного продукта.**

В ряде случаев коэффициенты $\varepsilon_{\text{эфф}}$ и δ_i могут быть записаны в простом аналитическом виде. Например, для случая, когда реали-

зается *только одна цепочка последовательных* промежуточных превращений



выполняются соотношения

$$\frac{1}{\epsilon_{\text{эфф}}} = \frac{1}{\epsilon_{R1}} + \frac{1}{\epsilon_{mP}} + \sum_{i=1}^{m-1} \frac{1}{\epsilon_{i,j+1}} \equiv \sum_{i=0}^m \frac{1}{\epsilon_{i,j+1}}$$

и

$$\delta_i = \epsilon_{\text{эфф}} \sum_{j=0}^{i-1} \frac{1}{\epsilon_{j,j+1}},$$

где $\epsilon_{0,1} \equiv \epsilon_{R1}$, $\epsilon_{m,m+1} \equiv \epsilon_{mP}$.

Очевидно, что для такой последовательности термодинамические напоры интермедиатов в стационарном состоянии *должны последовательно понижаться* при переходе от предыдущего интермедиата к последующему. В случае, когда обсуждаемое брутто-превращение может осуществляться сразу по нескольким каналам элементарных превращений, указанное соотношение между стационарными значениями термодинамических напоров интермедиатов должно соблюдаться для каждого из возможных каналов брутто-реакции.

Данный общий вывод является исключительно важным, поскольку из него следует, что **в стационарном состоянии анализ любого брутто-процесса, состоящего из произвольной совокупности мономолекулярных (или сводимых к ним) превращений, может быть заменен анализом лишь одной эффективной мономолекулярной реакции.** Этот вывод справедлив даже при значительном удалении системы от термодинамического равновесия.

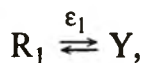
В ряде случаев сходные особенности стационарного протекания процесса оказываются характерными и для некоторых брутто-реакций с немномолекулярными промежуточными превращениями.

Так, стационарная скорость брутто-процесса пропорциональна разности термодинамических напоров исходной и конечной реакционных групп для **любых схем с промежуточными превращениями, линейными по интермедиатам.** Однако при этом значение $\epsilon_{\text{эфф}}$ может зависеть не только от ϵ_{ij} , но и от термодинамических напоров отдельных исходных или конечных компонентов.

Продemonстрируем сказанное на примере брутто-процесса



осуществляющегося по схеме с одним интермедиатом Y:





Скорость брутто-процесса

$$v_{\Sigma R_1 R_2, P} = \frac{dC_P}{dt} = \varepsilon_2(\tilde{n}_Y \tilde{n}_{R_2} - \tilde{n}_P),$$

где в стационарном по интермедиату Y случае

$$\frac{dC_Y}{dt} = \varepsilon_1(\tilde{n}_{R_1} - \tilde{n}_Y) - \varepsilon_2(\tilde{n}_Y \tilde{n}_{R_2} - \tilde{n}_P) = 0,$$

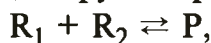
$$\tilde{n}_Y = \frac{\varepsilon_1 \tilde{n}_{R_1} + \varepsilon_2 \tilde{n}_P}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \tilde{n}_{R_2}}.$$

Отсюда

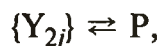
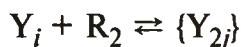
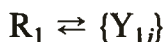
$$v_{\Sigma R_1 R_2, P} = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \tilde{n}_{R_2}} \varepsilon_2(\tilde{n}_{R_1} \tilde{n}_{R_2} - \tilde{n}_P) = \varepsilon_{\text{эфф}} (\tilde{n}_{R_1} \tilde{n}_{R_2} - \tilde{n}_P),$$

где $\varepsilon_{\text{эфф}} = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \tilde{n}_{R_2}}.$

В более общем случае для брутто-процесса



осуществляющегося по схеме

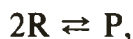


линейной относительно интермедиатов Y_{1i} ($i = 1, \dots$), участвующих в произвольных мономолекулярных превращениях $\{Y_{1j}\}$ и $\{X_{2j}\}$,

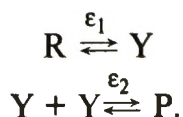
$$v_{\Sigma} = \varepsilon_{\text{эфф}} \{\tilde{n}_{R_1} \tilde{n}_{R_2} - \tilde{n}_P\}.$$

Здесь $\varepsilon_{\text{эфф}}$ — также комбинация параметров ε_{ij} и \tilde{R}_2 .

В случае нелинейных по интермедиатам превращений соотношения Хориути—Борескова могут не выполняться. Покажем это на примере брутто-процесса



осуществляющегося по простой схеме, нелинейной относительно интермедиатов:



Скорость данного брутто-процесса при его стационарном протекании

$$v_{\Sigma} \equiv v_{\Sigma 2R, P} = \frac{dC_P}{dt} = \varepsilon_2(\tilde{n}_Y^2 - \tilde{n}_P) = \frac{\varepsilon_1}{2}(\tilde{n}_R - \tilde{n}_Y).$$

Для стационарного состояния относительно интермедиата

$$\frac{dC_X}{dt} = \varepsilon_1(\tilde{n}_R - \tilde{n}_Y) - 2\varepsilon_2(\tilde{n}_Y^2 - \tilde{n}_P) = 0.$$

Введем новую переменную:

$$\delta \equiv \tilde{n}_R - \tilde{n}_Y,$$

откуда

$$\tilde{n}_Y = \tilde{n}_R - \delta.$$

Из условия стационарности

$$\varepsilon_1\delta - 2\varepsilon_2(\tilde{n}_R^2 - 2\tilde{n}_R\delta + \delta^2 - \tilde{n}_P) = 0$$

или

$$\delta^2 - \left(2\tilde{n}_R + \frac{\varepsilon_1}{2\varepsilon_2}\right)\delta + (\tilde{n}_R^2 - \tilde{n}_P) = 0.$$

Отсюда

$$\begin{aligned} \delta_{1,2} &= \left(\tilde{n}_R + \frac{\varepsilon_1}{4\varepsilon_2}\right) \pm \sqrt{\left(\tilde{n}_R + \frac{\varepsilon_1}{4\varepsilon_2}\right)^2 - (\tilde{n}_R^2 - \tilde{n}_P)} = \\ &= \left(\tilde{n}_R + \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}\right) \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_1}{4\varepsilon_2}\right)^2 + \tilde{n}_P + \tilde{n}_R \frac{\varepsilon_1}{2\varepsilon_2}}. \end{aligned}$$

Оба решения относительно корня δ — действительные и положительные. Однако если, например, брутто-реакция протекает слева направо, то с необходимостью $\tilde{n}_R > \tilde{n}_Y$ и $\tilde{n}_Y^2 > \tilde{n}_P$, и, следовательно, физическим смыслом обладает только одно решение: $\delta_2 < \tilde{n}_R$.

Поскольку

$$v_{\Sigma} = \frac{\varepsilon_1}{2} \delta,$$

то очевидно, что соотношения Хориути—Борескова для нелинейных по интермедиатам систем в общем случае действительно могут не выполняться.

Это происходит лишь в ситуации, когда брутто-процесс протекает вдали от равновесия для брутто-процесса (в рассматриваемом примере — когда $2\mu_R - \mu_P > RT$ или, что то же, $\tilde{n}_R^2 \gg \tilde{n}_P$). Действительно, вблизи равновесия брутто-процесса $\tilde{n}_R^2 \approx \tilde{n}_P$, следовательно $\delta \ll \tilde{n}_R$. Поэтому из квадратичного уравнения относительно δ следует

$$\varepsilon_1 \delta - 2\varepsilon_2(\tilde{n}_R^2 - 2\tilde{n}_R \delta + \delta^2 - \tilde{n}_P) = 0,$$

или

$$\delta = \frac{2\varepsilon_2(\tilde{n}_R^2 - \tilde{n}_P)}{\varepsilon_1 + 4\varepsilon_2\tilde{n}_R}.$$

Отсюда

$$v_\Sigma = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 4\varepsilon_2\tilde{n}_R} (\tilde{n}_R^2 - \tilde{n}_P),$$

что эквивалентно выполнению соотношения Хориути—Борескова.

Таким образом, для схем, линейных по интермедиатам, выражения типа (1.21) справедливы в широком диапазоне условий протекания самых различных брутто-реакций, в том числе каталитических, даже вдали от термодинамического равновесия по отдельным элементарным стадиям.

В случае близости системы к термодинамическому равновесию для любой сколь угодно сложной схемы брутто-превращения, в том числе включающего и нелинейные стадии превращения интермедиатов, стационарная скорость брутто-процесса, очевидно, с необходимостью пропорциональна разности термодинамических напоров исходной и конечной реакционных групп.

При стационарном протекании процесса направление изменения μ_i для интермедиатов X_i , равно как и соотношения между \tilde{n}_i , всегда **жестко детерминированы**.

Выше было показано, что для произвольной совокупности мономолекулярных превращений $\varepsilon_{\text{эфф}}$ определяется значениями термодинамических параметров переходных состояний, но не непосредственно интермедиатов. Поэтому из выражения (16.23) следует вывод о том, что **стационарная скорость сложной реакции**, составленной из совокупности мономолекулярных превращений, **не зависит от стандартных значений термодинамических параметров упомянутых интермедиатов и определяется только разностью термодинамических напоров реагента и продукта, а также стандартными термодинамическими параметрами переходных состояний между различными интермедиатами**.

Физическая интерпретация данного вывода проста: если реакционноспособная система пребывает в неравновесном состоянии, направление элементарных химических превращений определяется текущими значениями химических потенциалов этих интермедиатов. При этом для стационарного протекания реакции (16.21) значения химических потенциалов (термодинамических напоров) всех интермедиатов оказываются жестко упорядоченными условиями стационарности процесса (рис. 16.2, 16.3) и описываются выражением (16.24), т.е. зависят только от химических потенциа-

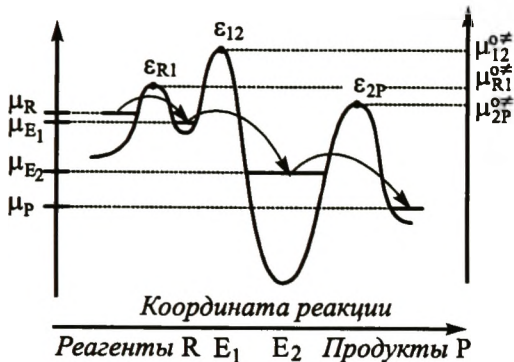


Рис. 16.2. Энергетическая (в координатах химических потенциалов) диаграмма стационарного протекания реакции $R \rightleftharpoons E_{(1)} \rightleftharpoons E_{(2)} \rightleftharpoons P$. (Промежуточные химические превращения осуществляются между стационарными химическими потенциалами $\mu_{E(1)}$ и $\mu_{E(2)}$, которые являются функцией параметров μ_R, μ_P и ϵ_{ij} , а ϵ_{ij} являются функциями стандартных химических потенциалов $\mu_{ij}^{\neq 0}$ только переходных состояний.)

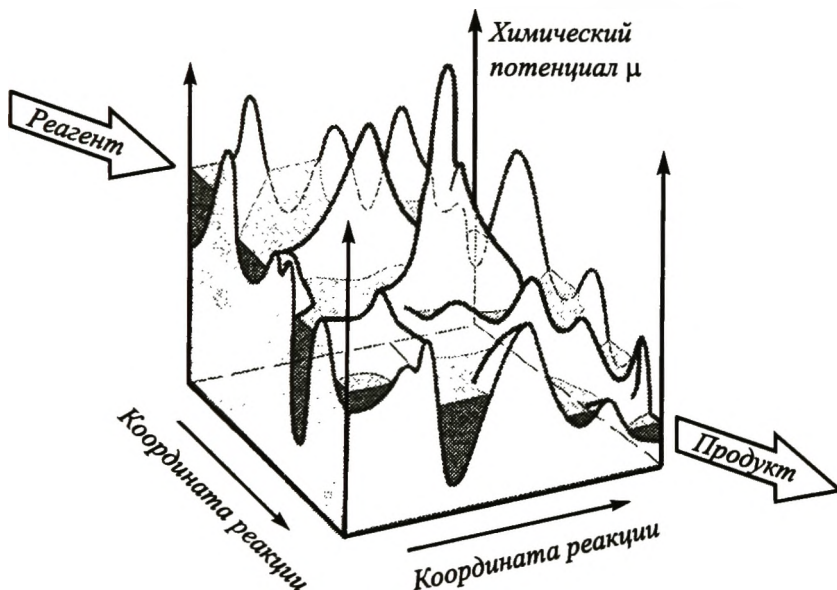


Рис. 16.3. Химические потенциалы переходных состояний (“горы”) и стационарных интермедиатов (“озера”) для системы с множественностью путей возможных превращений исходного реагента R в конечный продукт P (Уровни стационарных озер понижаются постепенно от реагента к продукту.)

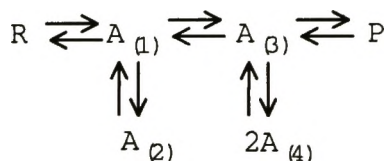
лов (напоров) реагентов и продуктов реакции, а также параметров ϵ_{ij} , которые определяются стандартными потенциалами Гиббса образования *переходных* состояний между разными формами интермедиатов. Поэтому значения стационарных химических потенциалов (напоров) интермедиатов не являются функциями стандартных значений термодинамических (энергетических) характеристик непосредственно самих этих интермедиатов. Образно говоря, интермедиаты “накапливают энергию” исходной реакционной группы, постепенно теряя ее в ходе превращений в наименее энергоемкую конечную реакционную группу.

Упомянутая особенность стационарного состояния химических систем, претерпевающих эволюцию в виде произвольной совокупности только мономолекулярных (или сводимых к ним) превращений, имеет большое значение для упрощения анализа сложных химических процессов методами неравновесной термодинамики.

В ряде случаев сходные особенности стационарного состояния системы оказываются характерными и для некоторых брутто-реакций с немномолекулярными превращениями интермедиатов.

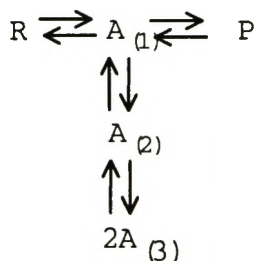
16.5. Самостоятельные упражнения

1. Как соотносятся между собой химические потенциалы и концентрации компонентов реакции



в стационарном процессе превращения исходного реагента R в продукт P? ($A_{(i)}$ — промежуточные соединения-интермедиаты).

2. То же для брутто-реакции



3. То же для брутто-реакции $R_{(1)} + R_{(2)} \rightleftharpoons P$, осуществляющейся по механизму $R_{(1)} \rightleftharpoons A_{(1)}$, $R_{(2)} + A_{(1)} \rightleftharpoons A_{(3)} \rightleftharpoons P$.

ТЕРМОДИНАМИКА СИСТЕМ ВБЛИЗИ РАВНОВЕСИЯ (ЛИНЕЙНАЯ НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА)

17.1. Связь между величинами потока и термодинамической силы вблизи термодинамического равновесия

Если открытая система находится вблизи термодинамического равновесия, когда значения движущих сил весьма малы, а сами процессы протекают достаточно медленно, термодинамические силы X (градиенты интенсивных термодинамических параметров) и сопряженные с ними потоки J связаны простым линейным соотношением

$$J = LX, \quad (17.1)$$

где L — некоторый коэффициент, не зависящий от значения термодинамической силы X .

Справедливость линейных отношений типа (17.1) подтверждается, например, законом Ома, где значение потока электричества I пропорционально движущей силе — разности (градиенту) электрических потенциалов ΔU :

$$I = \Delta U/R,$$

где R — сопротивление электрической цепи.

Таким образом, для данного случая коэффициент пропорциональности $L = 1/R$ действительно не зависит от ΔU .

Аналогичные линейные соотношения между скоростью процесса и градиентом (действующей силой) соответствующего параметра справедливы и в случае простой диффузии веществ или переноса теплоты за счет теплопроводности:

$$dc/dt = J_c = -D\nabla c \text{ (закон Фика),}$$

$$dQ/dt = J_Q = -\lambda\nabla T \text{ (закон Фурье),}$$

где c — концентрация диффундирующего вещества; Q — количество переносимой теплоты.

Сходные линейные соотношения имеют место и для обратимых элементарных химических процессов, а также брутто-процессов, скорость которых пропорциональна разности термодинамических напоров исходной и конечной групп (см. разд. 16.4.2), вблизи термодинамического равновесия между реакционными группами ij . Действительно, когда для средства реакции A_{ij} выполняется соот-

ношение $|A_{ij}|/RT \ll 1$, скорости прямой и обратной реакций оказываются близкими и выполняется линейное соотношение

$$v_{ij} = LA_{ij}, \quad (17.2)$$

где, как и ранее, v_{ij} — суммарная скорость процесса превращения i в j , равная разности скоростей прямой и обратной реакций.

Действительно, в случае близости процесса $i \rightleftharpoons j$ к термодинамическому равновесию ($|A_{ij}| < RT$) линейное соотношение между v_{ij} и A_{ij} прямо следует из выражения (16.20):

$$v_{ij} \approx \varepsilon_{ij} \tilde{n}_i \frac{A_{ij}}{RT} = L_{ij} A_{ij}, \quad (17.3)$$

где L_{ij} — величина, определяемая равновесным состоянием системы и поэтому не зависящая от значения химического сродства A_{ij} .

Используя термодинамическую форму записи кинетических уравнений, можно показать, что вывод о пропорциональности между скоростью реакции и ее химическим сродством остается верным и в ситуации, когда вблизи термодинамического равновесия рассматривается не элементарная, но произвольная сложная стехиометрическая брутто-реакция, которой можно приписать определенное значение химического сродства [см., например, выражение (16.23)].

17.2. Взаимодействие термодинамических процессов и линейные соотношения Онзагера

Все термодинамические процессы характеризуются собственными значениями потока, скорости и движущей силы. Однако если в системе одновременно протекает несколько термодинамических процессов, процессы могут взаимодействовать друг с другом. В результате скорость каждого из них, иными словами, поток каждого термодинамического параметра будет зависеть не только от “своей” термодинамической силы, но и от движущих сил всех других процессов, происходящих в системе. Данное заключение о возможности взаимовлияния и, следовательно, взаимодействия различных необратимых термодинамических процессов является принципиальным для термодинамики неравновесных процессов. В частности, во многих случаях оно позволяет достаточно корректно описывать сложные и/или трудно интерпретируемые другим способом явления.

Впервые принцип взаимодействия термодинамических процессов был выдвинут в 1931 г. Л.Онзагером. Согласно этому принципу многие взаимодействующие необратимые процессы могут быть

описаны линейными дифференциальными уравнениями с постоянными коэффициентами:

$$J_i = \sum_j L_{ij} \nabla \Gamma_j,$$

где Γ_j — интенсивные термодинамические параметры (T , P , μ и т.д.); L_{ij} — соответствующие коэффициенты, не зависящие от значения градиентов Γ_j , т.е. термодинамических сил $X_j = \nabla \Gamma_j$.

Данный принцип оказался очень плодотворным при рассмотрении многих необратимых процессов вблизи термодинамического равновесия системы, а соотношения

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j \quad (17.4)$$

в общем виде получили наименование **линейных феноменологических уравнений взаимности Онзагера**. При этом взаимодействующие термодинамические процессы называются **сопряженными**.

Соотношения типа (17.4) применимы, например, в случаях одновременных диффузии веществ и переноса теплоты, протекания электрического тока и диффузии ионов, а также одновременного протекания в системе нескольких химических реакций (см. также разд. 17.3.3). Например, взаимодействие двух процессов 1 и 2 в соответствии с принципом Онзагера можно записать с помощью соотношений

$$J_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2, \quad J_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2,$$

где J_1 , J_2 и X_1 , X_2 описывают потоки некоторых параметров и соответствующие этим параметрам термодинамические силы, а перекрестные коэффициенты L_{12} , L_{21} соответствуют возможной взаимосвязи двух потоков и называются **коэффициентами взаимности Онзагера**.

Исходя из инвариантности законов движения частиц относительно обращения времени, Онзагер установил, что между коэффициентами взаимности L_{ij} и L_{ji} существует важное **соотношение взаимности**

$$L_{ij} = L_{ji}.$$

Существенно, что в соответствии с принципом Кюри значения L_{ij} отличны от нуля лишь в ситуации, когда взаимодействующие силы X_j имеют одинаковую тензорную размерность (являются, например, либо скалярными, либо векторными величинами).

Соотношение взаимности Онзагера показывает, что если поток необратимого процесса i испытывает влияние термодинамической

силы X_j необратимого процесса j через посредство коэффициента L_{ij} , то и поток процесса j также испытывает влияние термодинамической силы X_i через посредство того же самого коэффициента $L_{ji} = L_{ij}^*$.

Выражение для скорости производства энтропии в случае двух взаимодействующих процессов в линейной записи Онзагера примет вид

$$\begin{aligned} T \frac{d_i S}{dt} &= J_1 X_1 + J_2 X_2 = (L_{11} X_1 + L_{12} X_2) X_1 + \\ &+ (L_{21} X_1 + L_{22} X_2) X_2 = L_{11} X_1^2 + (L_{12} + L_{21}) X_1 X_2 + L_{22} X_2^2 = \\ &= L_{11} X_1^2 + 2L_{12} X_1 X_2 + L_{22} X_2^2 > 0. \end{aligned}$$

В общем случае, когда в системе одновременно протекают k процессов,

$$P = T \frac{d_i S}{dt} = \sum_k J_k X_k > 0. \quad (17.5)$$

При $J_k = \sum_j L_{kj} X_j$ и $L_{kj} = L_{jk}$ отсюда следует выражение для диссипации энергии

$$P = T \frac{d_i S}{dt} = \sum_k \sum_j L_{kj} X_j X_k > 0.$$

Данное положительно определенное квадратичное выражение называют **диссипативной функцией Рэлея—Онзагера**.

В силу того что при протекании в системе необратимых процессов величина $P = T d_i S / dt$ всегда положительна, кроме соотношений взаимности для коэффициентов Онзагера оказываются справедливыми также соотношения

$$L_{ii} \geq 0, \quad L_{ij} > -(L_{ii} X_i^2 + L_{jj} X_j^2) / 2X_i X_j.$$

Существенно, что знак недиагональных коэффициентов взаимности может быть произвольным.

Размерности термодинамических сил и коэффициентов L_{jk} следует подбирать таким образом, чтобы размерности правой и левой частей в выражениях типа (17.5) совпадали (например, Дж/с).

* Впоследствии (1945 г.) Х. Казимир установил, что при наличии взаимодействия с магнитным полем и при ненулевых угловых скоростях для некоторых коэффициентов взаимности выполняется соотношение $L_{ij} = -L_{ji}$.

Очевидно, что в обсуждаемом линейном приближении скорость производства энтропии (или, что то же, диссипации энергии) можно выразить и как квадратичную функцию потоков J_i :

$$P = T \frac{d_i S}{dt} = \sum_k \sum_j \tilde{L}_{kj} J_k J_j .$$

Коэффициенты \tilde{L}_{kj} также называются коэффициентами Онзагера и имеют те же свойства, что и коэффициенты L_{kj} . Данное “потокосвое” представление функции P или $d_i S/dt$ является эквивалентным “силовому” представлению и в некоторых случаях может быть даже более предпочтительно для математического анализа.

Соотношения взаимности Онзагера играют важную роль в термодинамике неравновесных процессов и, кроме того, находят непосредственное использование в анализе некоторых свойств мембранных, каталитических и биологических систем вблизи термодинамического равновесия. Так, используя эти отношения и экспериментально определяя значения коэффициентов L_{jk} , можно установить количественную взаимосвязь между одновременно протекающими в системе процессами даже в отсутствие детальной информации о механизме рассматриваемых процессов.

В ряде случаев (например, для сопряженных химических реакций) коэффициенты взаимности можно вычислить, исходя из конкретного механизма рассматриваемого процесса. Однако нередко для проведения качественного анализа эти коэффициенты используют и в качестве феноменологических. Существенно, что для химически реакционноспособных систем, находящихся вдали от термодинамического равновесия, феноменологические уравнения взаимности Онзагера следует записывать в несколько модифицированном виде (см. разд. 17.3.2).

17.3. Примеры взаимодействующих процессов в однородных системах

17.3.1. Транспорт вещества через мембрану при наличии осмоса

Рассмотрим проницаемую мембрану, разделяющую фазы I и II разбавленного, например, водного раствора некоторого вещества. Очевидно, через мембрану могут проходить поток J_1 воды и поток J_2 растворенного в ней вещества. Движущей силой потока растворителя (воды) J_1 является разность гидростатических давлений ΔP в разделенных фазах, в то время как поток растворенного вещества

относительно растворителя J_2 обусловлен наличием разности осмотических давлений этого вещества $\Delta\pi$ по обе стороны мембраны ($\Delta\pi = \Delta cRT$)*.

В соответствии с соотношениями Онзагера будем считать, что каждый из рассматриваемых потоков сопряжен с обеими термодинамическими силами $X_1 = \Delta p$ и $X_2 = \Delta\pi$. Тогда

$$J_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2 = L_{11}\Delta p + L_{12}\Delta\pi,$$

$$J_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2 = L_{21}\Delta p + L_{22}\Delta\pi.$$

Данная система уравнений означает, что поток воды J_1 , проходящей через мембрану, в общем случае определяется не только разностью гидростатических давлений по обе стороны мембраны, но зависит также и от потока растворенного в ней вещества, вызванного наличием разности осмотических давлений этого вещества. Это позволяет на феноменологическом уровне понять взаимосвязь данных процессов и, в частности, ввести коэффициент избирательности мембраны

$$\gamma = -L_{21}/L_{11},$$

который характеризует степень проницаемости мембран для избранных растворителя и растворенного вещества и одновременно указывает на некоторые особенности механизма переноса растворенного вещества.

В самом деле, для грубой (крупнопористой) мембраны $\gamma \rightarrow 0$ и при $L_{11} \neq 0$ обязательно $L_{21} \rightarrow 0$. Следовательно, перенос растворенного вещества через грубую мембрану совершается независимо от движения воды. Для тонкопористой мембраны возможно $\gamma = 1$ и, как следствие, $L_{11} = -L_{21}$, что свидетельствует о сильной взаимосвязи потоков вещества и воды и характерно для полупроницаемой мембраны. Значение коэффициента γ можно найти экспериментальным путем, определяя величину потока воды в отсутствие гидростатического давления ($\Delta p = 0$) под действием лишь разности осмотических давлений ($\Delta\pi \neq 0$).

Подобным образом можно рассмотреть и более сложные процессы транспорта вещества и электрически заряженных частиц через мембраны.

* В "чистом" виде явление осмоса заключается в диффузии молекул растворителя через полупроницаемые мембраны, пропускающие только растворитель — см. разд. 11.15.6.

17.3.2. Активный транспорт вещества через мембрану

При наличии по обе стороны мембраны сопряженных химических превращений за счет энергии сопрягающих (например, метаболических) процессов может происходить “активный” перенос вещества через мембрану. В принципе этот перенос может идти против химического потенциала отдельных компонентов. Рассмотрим два сопряженных между собой процесса, характеризующихся потоками J_1 и J_2 :

$$J_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2, \quad J_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2,$$

где первый процесс — **сопряженный** — идет против движущей силы X_1 ($J_1X_1 < 0$) за счет энергии второго, **сопрягающего** процесса ($J_2X_2 > 0$). В качестве количественной меры сопряженности этих процессов можно использовать величину

$$q = L_{12} / \sqrt{L_{11}L_{22}},$$

которая может меняться в пределах $-1 \leq q \leq 1$. При $q = 0$ обязательно $L_{12} = L_{21} = 0$ и оба процесса не зависят друг от друга, а потоки соответствующих им термодинамических параметров пропорциональны значениям “собственных” термодинамических сил:

$$J_1 = L_{11}X_1 \text{ и } J_2 = L_{22}X_2.$$

Значения $q = \pm 1$ достигаются только для полностью сопряженных систем. При $q < 0$ увеличение движущей силы одного процесса приводит к уменьшению потока сопряженного с ним процесса.

Энергетическая эффективность сопряжения зависит от соотношения $|J_1X_1/J_2X_2|$ и в совершенных биологических системах может достигать значений 80—90% (например, для окислительного фосфорилирования).

В энергетических процессах, происходящих в живых организмах на моно- или бислойных мембранах, потоки (скорости) сопряженного J_1 (например, синтез АТФ из АДФ) и сопрягающего J_2 (окисление пищевого субстрата) процессов контролируются механизмом сопряжения. Так, в начальный период функционирования системы скорость J_2 мала, что одновременно сопровождается установлением максимальных значений движущей силы X_1 . В установившемся стационарном по концентрации АТФ состоянии сопряженный поток $\bar{J}_1 = 0$, а $X_1 = X_1^{\min} = -(L_{12}/L_{11})X_2$. При этом стационарное значение потока для сопрягающего процесса

$$\bar{J}_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2 = L_{12}\left(-\frac{L_{12}}{L_{11}}X_2\right) + L_{22}X_2 = L_{22}(1 - q^2)X_2.$$

Даже в стационарном состоянии при $q^2 \neq 1$ этот поток не равен нулю. Однако в полностью сопряженной системе, для которой $q^2 = 1$, в стационарном состоянии скорость окисления пищи падает и $\bar{J}_2 = 0$.

Таким образом, система дыхательного контроля в митохондриях определяет скорость J_2 окисления пищевого субстрата в зависимости от изменения отношения концентраций АДФ и АТФ, т.е. движущей силы X_1 сопряженного процесса. При этом очевидно, что при $q^2 \neq 1$ поддержание в организме даже небольшой, но постоянной (стационарной) концентрации АТФ требует отличной от нуля скорости окисления пищевого субстрата.

Ясно, что приведенные соотношения носят, как это обычно имеет место в термодинамике, лишь феноменологический характер и сами по себе не раскрывают конкретных механизмов функционирования систем окислительного фосфорилирования.

17.3.3. Запись уравнений Онзагера для сопряженных химических превращений

При рассмотрении сопряжения в химически реакционноспособных системах следует иметь в виду определенные особенности применения методов неравновесной термодинамики к химическим системам.

Действительно, термодинамические силы в химических системах обычно можно ввести только для отдельных элементарных реакций и стехиометрических брутто-превращений, в то время как в кинетике сложных систем обычно рассматривают потоки (скорости) не элементарных реакций, а концентраций конкретных химических компонентов, для которых единую химическую переменную в общем случае ввести нельзя.

Поэтому явление термодинамического сопряжения можно рассматривать лишь для параллельно протекающих стехиометрических (т. е. стационарных) брутто-реакций, каждая из которых характеризуется определенным средством.

Кроме того, как показано в подразделе 16.4.1, потоки концентраций химических компонентов в общем случае определяются разностями термодинамических напоров реакционных групп, а не самими термодинамическими силами — значениями химического средства элементарных и/или брутто-реакций.

Эти существенные особенности следует учитывать и при рассмотрении взаимовлияния сопряженных химических процессов.

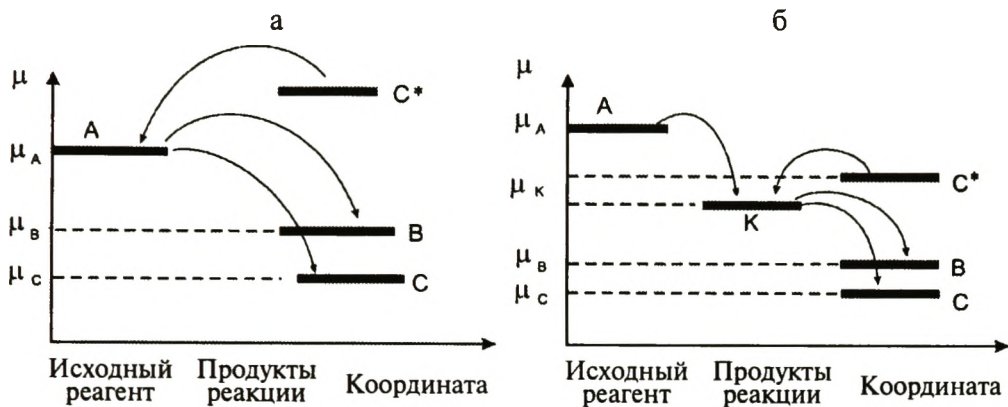


Рис. 17.1. Графическая интерпретация процессов, происходящих в рассматриваемой системе с двумя сопряженными реакциями, в шкале текущих химических потенциалов при отсутствии (а) и наличии (б) общего интермедиата (Звездочкой помечены ситуации, когда начинается “обращение” направления процесса и побочный продукт С вовлекается в процессы получения основного продукта В.)

Рассмотрим простейшую схему, включающую два возможных параллельных канала обратимого превращения исходного реагента А в продукты В и С:



Будем считать, что основным направлением процесса является “самопроизвольно” осуществляемое превращение А в В. Это возможно, когда химический потенциал μ_A [и, следовательно, термодинамический напор $\tilde{n}_A \equiv \exp(\mu_A/RT)$] соединения А выше химического потенциала μ_B [соответственно термодинамического напора $\tilde{n}_B \equiv \exp(\mu_B/RT)$] соединения В. Аналогичное соотношение между μ_A и μ_C необходимо и для протекания превращения соединения А в побочное соединение С (рис. 17.1, а).

При отсутствии общего интермедиата происходящие превращения описываются простой кинетической схемой

$$v_B = dc_B/dt = \epsilon_{AB}(\tilde{n}_A - \tilde{n}_B),$$

$$v_C = dc_C/dt = \epsilon_{AC}(\tilde{n}_A - \tilde{n}_C),$$

где c_B, c_C — концентрации соответствующих компонентов.

Обсуждаемые химические превращения можно наглядно изобразить в координатах текущих (например, стационарных) значений химических потенциалов (см. рис. 17.1, а). Если при этом химические потенциалы компонентов А, В и С являются “внешними” параметрами, для рассматриваемой схемы влияние второй реакции на первую окажется возможным только в ситуации, когда хими-

ческий потенциал μ_C соединения С (его термодинамический напор \tilde{n}_C) окажется выше химического потенциала соединения А (его термодинамического напора \tilde{n}_A). В этом случае становится возможным протекание последовательности реакций $C \rightarrow A \rightarrow B$ и, таким образом, вовлечение вещества С в качестве дополнительного субстрата для основной реакции $A \rightarrow B$.

Сопряжения химических процессов в приведенном примере не наблюдается. Такое сопряжение возникает только при наличии интермедиата, общего для обеих реакций, при вовлечении этого интермедиата в несколько одновременно осуществляющихся химических брутто-реакций. Покажем это на простейшем примере рассмотренных выше двух параллельных реакций. Если эти реакции являются брутто-процессами с общим интермедиатом К, простейшую возможную схему общего процесса можно изобразить в виде



Скорость образования интермедиата К при этом запишется в виде

$$v_K = dc_K/dt = \epsilon_{AK}(\tilde{n}_A - \tilde{n}_K) - \epsilon_{BK}(\tilde{n}_K - \tilde{n}_B) - \epsilon_{CK}(\tilde{n}_K - \tilde{n}_C).$$

В стационарном по концентрации интермедиата К режиме $v_K = 0$, и соответствующее ему стационарное значение \tilde{n}_K дается выражением

$$\tilde{n}_K = (\epsilon_{AK}\tilde{n}_A + \epsilon_{BK}\tilde{n}_B + \epsilon_{CK}\tilde{n}_C)/(\epsilon_{AK} + \epsilon_{BK} + \epsilon_{CK}).$$

При этом очевидно, что в случае $\tilde{n}_A > \tilde{n}_B$, \tilde{n}_C значение \tilde{n}_K находится между значениями \tilde{n}_A и $\min\{\tilde{n}_B, \tilde{n}_C\}$.

Стационарная скорость накопления компонентов В и С в брутто-процессах

$$\begin{aligned} v_{\Sigma B} &= dc_B/dt = \epsilon_{BK}(\tilde{n}_K - \tilde{n}_B) = \\ &= \frac{\epsilon_{BK}}{\epsilon_{AK} + \epsilon_{BK} + \epsilon_{CK}} [\epsilon_{AK}(\tilde{n}_A - \tilde{n}_B) + \epsilon_{CK}(\tilde{n}_C - \tilde{n}_B)], \\ v_{\Sigma C} &= dc_C/dt = \epsilon_{CK}(\tilde{n}_K - \tilde{n}_C) = \\ &= \frac{\epsilon_{CK}}{\epsilon_{AK} + \epsilon_{BK} + \epsilon_{CK}} [\epsilon_{AK}(\tilde{n}_A - \tilde{n}_C) + \epsilon_{BK}(\tilde{n}_B - \tilde{n}_C)]. \end{aligned} \quad (17.6)$$

Здесь индекс "Σ" подчеркивает, что рассматриваются потоки, являющиеся результатом протекания брутто-процессов.

Видно, что всегда рост значения \tilde{n}_C приводит к ускорению образования компонента В. При этом в случае $\tilde{n}_C > \tilde{n}_K$ или, что то же,

$\tilde{n}_C > (\varepsilon_{AK} \tilde{n}_A + \varepsilon_{BK} \tilde{n}_B) / (\varepsilon_{AK} + \varepsilon_{BK})$, (на рис. 17.1, б эта ситуация помечена звездочкой) скорость накопления соединения С принимает отрицательное значение. Это отвечает вовлечению в реакцию получения вещества В не только вещества А, но и вещества С за счет наличия сопряженного превращения $C \rightarrow B$. Формально это означает, что несмотря на соотношение $\mu_A > \mu_C$ образования соединения С из А не происходит, т. е. вследствие термодинамического сопряжения двух брутто-процессов процесс "2" с участием С идет в "неположенную" для него сторону (см. раздел 16.1.2).

Физическая причина возникновения сопряжения при параллельном протекании нескольких химических реакций заключена в возможности вовлечения одного и того же интермедиата (химический потенциал которого является "внутренней" по отношению к основным реагентам переменной) сразу в несколько каналов превращений.

Нетрудно обнаружить, что уравнения (17.6) можно преобразовать к виду

$$\begin{aligned} dc_{\Sigma B}/dt &= L_{11}(\tilde{n}_A - \tilde{n}_B) + L_{12}(\tilde{n}_A - \tilde{n}_C), \\ dc_{\Sigma C}/dt &= L_{21}(\tilde{n}_A - \tilde{n}_B) + L_{22}(\tilde{n}_A - \tilde{n}_C), \end{aligned} \quad (17.7)$$

где

$$L_{11} = \frac{\varepsilon_{BK}(\varepsilon_{AK} + \varepsilon_{CK})}{\varepsilon_{AK} + \varepsilon_{BK} + \varepsilon_{CK}}, \quad L_{22} = \frac{\varepsilon_{CK}(\varepsilon_{AK} + \varepsilon_{BK})}{\varepsilon_{AK} + \varepsilon_{BK} + \varepsilon_{CK}}, \quad (17.8)$$

$$L_{12} = L_{21} = -\frac{\varepsilon_{BK}\varepsilon_{CK}}{\varepsilon_{AK} + \varepsilon_{BK} + \varepsilon_{CK}}.$$

Очевидно, что система уравнений (17.7) для рассмотренной выше совокупности реакций, сопряженных общим интермедиатом, является при этом не чем иным, как полным аналогом уравнений Онзагера:

$$J_{\Sigma i} = \sum_j L_{ij} X'_j$$

для сопряженных потоков $J_{\Sigma i}$ термодинамических параметров i (в нашем случае это скорости брутто-реакции по продукту i) и соответствующих этим потокам "динамических движущих сил" X'_i . При этом L_{ij} — "коэффициенты взаимности" Онзагера, которые характеризуют степень сопряжения процессов и для которых выполняются необходимые для этих коэффициентов правила $L_{ij} \geq 0$, $L_{ij} = L_{ji}$. Существенным отличием уравнений (17.7) от традиционных уравнений Онзагера является лишь одна важная особенность: в качестве сил X'_i в системе уравнений (17.7) фигурируют не величины термодинамического сродства (т.е. простые разности химических потенциалов исходного реагента и продукта превращения) по

избранному каналу сопряженного процесса, характерные для линейной неравновесной термодинамики, а соответствующие им *разности термодинамических напоров* (абсолютных активностей) исходного реагента и продуктов превращения.

Данная особенность уравнений (17.7) является чрезвычайно важной, поскольку для довольно “простых” схем сопряженных химических процессов (в частности, произвольной совокупности мономолекулярных и сводимых к ним элементарных реакций) позволяет распространить действие линейных уравнений Онзагера на области, *сколь угодно удаленные* от состояния термодинамического равновесия и поэтому традиционно считавшиеся уделом рассмотрения лишь нелинейной неравновесной термодинамики, не поддающейся существенной алгоритмизации и обобщениям.

Классические уравнения Онзагера (17.4) являются основой для линейной неравновесной термодинамики и справедливы только в ситуации, когда система находится вблизи термодинамического равновесия. Как следует из разд. 16.4, для химических превращений это соответствует малости (относительно величины RT) значений сродства *сразу по всем возможным каналам* процесса и, таким образом, близости значений термодинамических напоров всех взаимодействующих групп реагентов. При таком очень жестком условии скорости всех элементарных химических превращений в системе действительно оказываются пропорциональными значениям их сродства. Очевидно, однако, что данное требование к “линейности” чрезвычайно ограничивало бы возможность последовательного и широкого анализа влияния термодинамического сродства различных каналов сложного химического процесса на скорость превращения по этим каналам методами неравновесной термодинамики.

Сказанное выше можно обобщить на случай параллельного протекания произвольного числа брутто-реакций с произвольным числом каналов мономолекулярных или сводимых к ним превращений интермедиатов: для стационарных по общим интермедиатам условий протекания параллельных брутто-реакций **скорости этих брутто-реакций являются взаимозависимыми**. При этом скорости $v_{\Sigma RP_i}$ образования (расходования) возможных продуктов P_i ($i = 1, \dots, m$) из исходного реагента (реакционной группы) R описываются соотношениями типа

$$J_{\Sigma i} \equiv v_{\Sigma RP_i} \equiv \frac{dc_{P_i}}{dt} = \sum_{j=1}^m L_{ij} X_j' = \sum_{j=1}^m L_{ij} (\tilde{n}_R - \tilde{n}_{P_i}). \quad (17.9)$$

“Динамические” силы X_j' задаются **внешними** (по отношению к процессам промежуточных превращений внутри рассматриваемой химически реакционноспособной системы, находящейся в **стационарном** состоянии).

нарном состоянии) условиями — разностью "термодинамических напоров" исходного реагента и соответствующих продуктов по всем возможным каналам результирующих брутто-превращений.

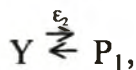
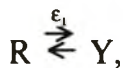
Уравнения типа (17.9) для взаимосвязи скорости сопряженных брутто-реакций справедливы не только для мономолекулярных превращений интермедиатов, но и для любых схем превращений, линейных относительно интермедиатов (включая каталитические реакции). При этом значения L_{ij} могут выражаться существенно более сложными, чем в (17.8), отношениями, и зависеть от "термодинамических напоров" отдельных компонентов химических реакций. При этом всегда $L_{ij} \geq 0$, однако связь между перекрестными коэффициентами L_{ij} и L_{ji} может быть несколько более сложной.

Уравнения типа (17.9) можно рассматривать как обобщение известного в катализе правила Хориути—Борескова на произвольную схему параллельных процессов, протекающих с общими интермедиатами.

В качестве примера рассмотрим расчет коэффициентов взаимности Онзагера двух параллельных брутто-процессов



которые осуществляются по схеме



где Y — общий интермедиат.

В системе действуют две внешние динамические движущие силы:

$$X'_1 = \tilde{n}_R - \tilde{n}_{P_1},$$

$$X'_2 = \tilde{n}_R \tilde{n}_A - \tilde{n}_{P_2}.$$

Выразим скорости по всем каналам параллельных брутто-реакций:

$$J_{\Sigma 1} \equiv v_{\Sigma 1} = \frac{dc_{P_1}}{dt} = \varepsilon_2(\tilde{n}_Y - \tilde{n}_{P_1}) = L_{11}(\tilde{n}_R - \tilde{n}_{P_1}) + L_{12}(\tilde{n}_R \tilde{n}_A - \tilde{n}_{P_2}),$$

$$J_{\Sigma 2} = v_{\Sigma 2} = \frac{dc_{P_2}}{dt} = \varepsilon_3(\tilde{n}_Y \tilde{n}_A - \tilde{n}_{P_2}) = L_{21}(\tilde{n}_R - \tilde{n}_{P_1}) + \\ + L_{22}(\tilde{n}_R \tilde{n}_A - \tilde{n}_{P_2}).$$

В стационарных по интермедиату Y условиях

$$\frac{dc_Y}{dt} = \varepsilon_1(\tilde{n}_R - \tilde{n}_Y) - \varepsilon_2(\tilde{n}_Y - \tilde{n}_{P_1}) - \varepsilon_3(\tilde{n}_R \tilde{n}_A - \tilde{n}_{P_2}) = 0,$$

$$\tilde{n}_Y = \frac{\varepsilon_1 \tilde{n}_R + \varepsilon_2 \tilde{n}_{P_1} + \varepsilon_3 \tilde{n}_{P_2}}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 \tilde{n}_A}.$$

Отсюда:

$$v_{\Sigma 1} = \frac{dc_{P_1}}{dt} = \frac{\varepsilon_2}{\Sigma} (\varepsilon_1 \tilde{n}_R + \varepsilon_2 \tilde{n}_{P_1} + \varepsilon_3 \tilde{n}_{P_2} - \varepsilon_1 \tilde{n}_{P_1} -$$

$$- \varepsilon_2 \tilde{n}_{P_1} - \varepsilon_3 \tilde{n}_A \tilde{n}_{P_1}) \equiv \frac{\varepsilon_2}{\Sigma} (\varepsilon_1 \tilde{n}_R + \varepsilon_3 \tilde{n}_{P_2} - \varepsilon_1 \tilde{n}_{P_1} -$$

$$- \varepsilon_3 \tilde{n}_A \tilde{n}_{P_1} \pm \varepsilon_3 \tilde{n}_A \tilde{n}_R) = \frac{\varepsilon_2}{\Sigma} [\varepsilon_1(\tilde{n}_R - \tilde{n}_{P_1}) -$$

$$- \varepsilon_3(\tilde{n}_R \tilde{n}_A - \tilde{n}_{P_2}) + \varepsilon_3 \tilde{n}_R \tilde{n}_A + \varepsilon_3 \tilde{n}_A(\tilde{n}_R - \tilde{n}_{P_1}) -$$

$$- \varepsilon_3 \tilde{n}_A \tilde{n}_R] = \frac{\varepsilon_2(\varepsilon_1 + \varepsilon_3 \tilde{n}_A)}{\Sigma} (\tilde{n}_R - \tilde{n}_{P_1}) - \frac{\varepsilon_2 \varepsilon_3 (\tilde{n}_R \tilde{n}_A - \tilde{n}_{P_2})}{\Sigma},$$

где $\Sigma = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 \tilde{n}_A$.

Аналогично

$$v_{\Sigma 2} = \frac{dc_{P_2}}{dt} = \frac{\varepsilon_3}{\Sigma} (\varepsilon_1 \tilde{n}_R \tilde{n}_A + \varepsilon_2 \tilde{n}_{P_1} \tilde{n}_A + \varepsilon_3 \tilde{n}_{P_2} \tilde{n}_A - \varepsilon_1 \tilde{n}_{P_2} - \varepsilon_2 \tilde{n}_{P_2} -$$

$$- \varepsilon_3 \tilde{n}_A \tilde{n}_{P_2}) = -\frac{\varepsilon_2 \varepsilon_3 \tilde{n}_A (\tilde{n}_R \tilde{n}_{P_1})}{\Sigma} +$$

$$+ \frac{\varepsilon_3 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}{\Sigma} (\tilde{n}_R \tilde{n}_A - \tilde{n}_{P_2}).$$

Следовательно,

$$L_{11} = -\frac{\varepsilon_2}{\Sigma} (\varepsilon_1 + \varepsilon_3 \tilde{n}_A), \quad L_{12} = -\frac{\varepsilon_3 \varepsilon_2}{\Sigma}, \quad L_{21} =$$

$$= -\frac{\varepsilon_3 \varepsilon_2 \tilde{n}_A}{\Sigma}, \quad L_{22} = -\frac{\varepsilon_2 (\varepsilon_1 + \varepsilon_3)}{\Sigma}.$$

Существенно, что для данного примера $L_{12} \neq L_{21}$.

Несложно показать, однако, что в случае близости брутто-процессов к термодинамическому равновесию, когда коэффициенты Онзагера относятся к истинным термодинамическим силам, недиагональные элементы матрицы взаимовлияния оказываются симметричными относительно индексов.

Действительно, вблизи термодинамического равновесия.

$$\tilde{n}_R \approx \tilde{n}_{P_1} \text{ и } \tilde{n}_R \tilde{n}_A \approx \tilde{n}_{P_2}.$$

Поэтому

$$X'_1 = \tilde{n}_R - \tilde{n}_{P_1} = \tilde{n}_R \left(1 - \exp \frac{\mu_{P_1} - \mu_R}{RT} \right) \approx \tilde{n}_R \frac{\mu_R - \mu_{P_1}}{RT} \equiv \frac{\tilde{n}_R}{RT} A_{r1}.$$

Аналогично

$$X'_2 = \tilde{n}_R \tilde{n}_A - \tilde{n}_{P_2} \approx \frac{\tilde{n}_R \tilde{n}_A}{RT} (\mu_R + \mu_A - \mu_{P_2}) \equiv \frac{\tilde{n}_R \tilde{n}_A}{RT} A_{r2}.$$

Сопоставив найденные величины с приведенными выше значениями недиагональных элементов L_{12} и L_{21} , убеждаемся, что при выражении соотношений Онзагера через термодинамические свойства A_{r2} и A_{r1} по обоим каналам превращений, соответствующие недиагональные элементы в матрице взаимовлияния оказываются действительно симметричными относительно индексов.

17.4. Примеры сопряженных процессов в пространственно-неоднородных системах

В пространственно-неоднородных системах нельзя ввести единые по системе значения величин T , P и др., и поэтому рассмотрение такой системы должно учитывать градиенты этих величин. “Классическими” процессами такого рода, имеющими место в системах без химических превращений компонентов, являются широко обсуждаемые в физике термоэлектрические явления в неоднородных проводниках. Следствием сопряженности термодинамических процессов в таких проводниках являются **эффекты Зеебека, Пельтье и Томсона**.

Эффектом Зеебека называют возникновение термоЭДС в замкнутой электрической цепи при использовании в цепи разных металлов и поддержании спаев этих металлов при разной температуре. Этот эффект широко используют, например, для измерения температуры с помощью термопары. Возникновение термоЭДС при этом обусловлено перераспределением носителей тока по проводникам вследствие наличия градиента температуры.

Эффект Пельтье заключается в выделении или поглощении теплоты на контакте двух разных проводников. Этот эффект нашел практическое применение в специальных холодильниках, в которых охлаждающим элементом является контакт двух специальным образом подобранных полупроводников.

Эффект Томсона — это выделение в проводнике дополнительной теплоты (сверх хорошо известной “джоулевой”, выделяемой за счет конечного значения электропроводности) за счет совместного действия теплопроводности и электропроводности.

В физической химии примером сопряженных процессов в неоднородных системах являются термохимический и механокалорический эффекты.

Подобно термоэлектрическому эффекту Зеебека **термомеханический эффект** заключается в возникновении разности давлений $dP = P_2 - P_1$ в резервуарах с флюидом (жидкостью или газом), соединенных капилляром, при поддержании в резервуарах разных температур с $dT = T_2 - T_1$. Когда резервуары отделены один от другого пористой перегородкой, этот эффект называется **термоосмосом**.

Явление, обратное термомеханическому эффекту, т.е. появление разности температур в результате создания разности давлений в сосудах, называется **механокалорическим эффектом**.

Рассмотрим причину возникновения и спрогнозируем величину термомеханического эффекта. Пусть два сосуда 1 и 2 наполнены некоторым одинаковым флюидом (жидкостью или газом) и связаны между собой капилляром, причем вещество флюида в сосудах поддерживают при заданных постоянных температурах T и $T + dT$. Обозначим через J_1 поток энергии, проходящий сквозь капилляр между сосудами, и через J_2 — возможный поток вещества флюида, проходящий сквозь этот же капилляр в результате диффузии флюида. Термодинамические силы, вызывающие эти потоки, согласно найденным выше соотношениям (см. разд. 16.3.2) определяются выражением

$$X_1 = -(1/T)\nabla T, \quad X_2 = -\nabla(\mu/T).$$

В соответствии с линейными соотношениями взаимности Онзагера имеем

$$J_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2, \quad J_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2. \quad (17.10)$$

В стационарном по давлению флюида состоянии в рассматриваемой системе поток вещества \bar{J}_2 через капилляр равен нулю, но поток энергии \bar{J}_1 остается постоянным и ненулевым. Поэтому для стационарного состояния указанного типа из приведенных выше формул получаем

$$-L_{22}X_2 = L_{21}X_1$$

или

$$L_{22}\nabla(\mu/T) = -(L_{21}/T^2)\nabla T.$$

Отсюда

$$d(\mu/T) = -(L_{21}dT)/(L_{22}T^2).$$

Для моля однокомпонентного флюида

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = \frac{d\mu}{T} - \frac{\mu}{T^2} dT = \frac{-SdT + VdP}{T} - \frac{\mu}{T^2} dT = \frac{V}{T} dP - \frac{H}{T^2} dT,$$

где V и H — мольные объем и энтальпия флюида.

Из сопоставления выражений для $d(\mu/T)$ находим

$$dP/dT = (H - L_{21}/L_{22})/VT,$$

или, используя соотношение взаимности Онзагера $L_{12} = L_{21}$,

$$dP/dT = -(L_{12}/L_{22} - H)/VT.$$

Из этого выражения видно, что термомеханический эффект будет иметь место только тогда, когда мольная энтальпия флюида не равна значению отношения L_{12}/L_{22} .

Для выяснения смысла этого отношения рассмотрим два сосуда при одинаковой температуре (термодинамическая сила X_1 равна нулю). Тогда из уравнений (17.10) получаем

$$J_1 = (L_{12}/L_{22})J_2,$$

т.е. величина $L_{12}/L_{22} \equiv E^*$ соответствует некоторой энергии переноса (количеству энергии, перенесенной единицей массы флюида из первого сосуда во второй при изотермическом процессе).

При таком переносе энергии температура T и давление P в сосуде 1 поддерживаются постоянными за счет поглощения теплоты Q^* от внешнего источника теплоты и совершения флюидом механической работы. Поэтому изменение внутренней энергии флюида в сосуде 1 при вытекании из него моля флюида в соответствии с первым началом термодинамики равно

$$U = Q^* - E^* - PV,$$

откуда

$$Q^* = E^* - H.$$

Теплота $Q^* = E^* - H$, поглощенная в сосуде одним молем флюида, перенесенного из сосуда 1 в сосуд 2 при постоянных температуре и разности давлений, называется **теплотой переноса**.

Таким образом,

$$dP/dT = -Q^*/VT, \tag{17.11}$$

и, следовательно, при положительном значении Q^* в стационарном состоянии более высокое давление устанавливается там, где более низкая температура.

В качестве конкретного примера использования уравнения (17.11) рассмотрим эффект Кнудсена для стационарного состояния сосудов с разреженными идеальными газами разной температуры и с малым отверстием между ними. Малость отверстия в данном случае означает, что молекулы гораздо чаще сталкиваются со стенками отверстия, чем друг с другом, т.е. реализуется режим кнудсеновской диффузии.

На основании кинетической теории газа легко найти, что энергия переноса E^* , отнесенная на моль газа, равна

$$E^* = 2RT.$$

Действительно, в отсутствие столкновения молекул для движения молекулы через отверстие, находящееся перпендикулярно оси x ,

$$J_1 = \int_0^{\infty} \frac{mv^2}{2} v_x dn(v_x) = \frac{m(v_y^2 + v_z^2)}{2} \int_0^{\infty} v_x dn(v_x) + \frac{m}{2} \int_0^{\infty} v_x^3 dn(v_x),$$

$$J_2 = \int_0^{\infty} v_x dn(v_x),$$

где m — масса молекулы; v — скорость движения молекулы; v_i — составляющие этой скорости по соответствующей координате; $n(v_i)$ — количество частиц в единице объема с заданным значением v_i . Отсюда получаем

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{m(v_y^2 + v_z^2)}{2} + \frac{\frac{m}{2} \int_0^{\infty} v_x^3 dn(v_x)}{\int_0^{\infty} v_x dn(v_x)}.$$

При наличии распределения Максвелла по скоростям молекул

$$\frac{dn}{n} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{m}{2kT} (u^2 + v^2 + w^2) \right] du dv dw$$

и при справедливости интегральных соотношений

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} x^3 dx = \frac{1}{2a^2}, \quad \int_0^{\infty} e^{-ax^2} x dx = \frac{1}{2a}$$

справедливо соотношение

$$\frac{dn(v_x)}{n} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{mv_x^2}{2kT} \right) dv_x$$

и, следовательно, соотношения

$$\int_0^{\infty} v_x^3 dn(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) v_x^3 dv_x = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \frac{1}{2(m/2kT)^2},$$

$$\int_0^{\infty} v_x dn(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \frac{1}{2(m/2kT)}.$$

Поэтому

$$\frac{J_1}{J_2} = kT + \frac{m}{2} \left(\frac{2kT}{m}\right) = 2kT.$$

Поскольку для моля молекул идеального одноатомного газа энтальпия

$$H = U + PV = \frac{3}{2} RT + RT = \frac{5}{2} RT,$$

теплота переноса для такого газа

$$Q^* = E^* - H = -\frac{1}{2} RT$$

имеет отрицательное значение.

Считая, что температуры газов в сосудах различаются несильно, а именно $T_1 \approx T_2$, и подставляя в (17.11) выражение для Q^* , получим

$$\frac{P_2 - P_1}{T_2 - T_1} = \frac{R}{2V} = \frac{P_1}{2T_1}$$

или

$$\frac{P_2 - P_1}{P_1} = \frac{1}{2} \frac{(T_2 - T_1)}{T_1}.$$

Таким образом,

$$\frac{P_2}{P_1} = 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1}\right) \approx \sqrt{1 + \frac{T_2 - T_1}{T_1}} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}.$$

Отсюда следует соотношение Кнудсена

$$P_1/\sqrt{T_1} = P_2/\sqrt{T_2},$$

которое свидетельствует о том, что при соединении двух сосудов с разной температурой достаточно узким капилляром (длина свободного пробега молекул больше диаметра капилляра) давление будет больше в том сосуде, который горячее.

В случае идеального газа и большого размера отверстия между сосудами, т.е. когда газ проходит через него макроскопическим потоком, энергия переноса E^* включает кроме внутренней энергии также и работу PV . Поэтому для идеального газа

$$E^* = U + PV \equiv H, \quad Q^* = E^* - H = 0,$$

откуда

$$dP/dT = 0, \quad P_1 = P_2.$$

Таким образом, термомеханический эффект в случае отверстий большого размера *не наблюдается*.

17.5. Термодинамические критерии достижения и устойчивости стационарных состояний

При неизменных внешних условиях в открытой системе может возникнуть стационарное состояние. Характерной особенностью такого состояния является неизменность во времени *внутренних* параметров системы и как следствие — отсутствие (равенство нулю) потоков этих термодинамических параметров, характеризующих состояние системы. Значение этих параметров определяется протеканием только *внутренних* необратимых процессов, возбуждаемых *внутренними* термодинамическими силами.

Например, в стационарном состоянии открытой химически реакционноспособной системы постоянны во времени концентрации промежуточных продуктов-интермедиатов, устанавливающиеся за счет внутренних процессов. Таким образом, в стационарном состоянии скорость изменения концентраций реакционных интермедиатов (потоки этих параметров) равна нулю. Стационарное состояние такой системы достигается при определенных соотношениях между скоростями химических процессов, ответственных за образование и исчезновение интермедиатов.

Суммарное изменение энтропии в стационарном состоянии в открытой системе также равно нулю: $dS = d_e S + d_i S = 0$. Однако при этом члены $d_e S$ и $d_i S$, соответствующие процессам обмена системы с окружающей средой и внутренним необратимым процессам системы, могут быть отличны от нуля.

Существует взаимосвязь между скоростью производства энтропии за счет самопроизвольных необратимых процессов внутри открытой системы и установлением в ней стационарного неравновесного состояния. При этом характер изменения во времени величины $d_i S/dt$ во многих случаях позволяет установить наличие эволюции открытой системы к стационарному состоянию.

Данная проблема сходна с проблемой классической термодинамики о предсказании направления самопроизвольных необратимых процессов в изолированной системе: второе начало термодинамики требует, чтобы в последнем случае эти изменения происходили только в направлении увеличения энтропии. При

этом энтропия достигает своего максимального значения в конечном равновесном состоянии.

Теория термодинамики неравновесных процессов позволяет ответить и на вопрос об *устойчивости неравновесных стационарных состояний* к внешним возмущениям и самопроизвольным флуктуациям в системе, а также дает возможность исследовать эту устойчивость путем изучения изменения скорости производства энтропии при выводе системы из стационарного состояния.

17.5.1. Критерий эволюции (теорема) Пригожина для систем, близких к термодинамическому равновесию

Рассмотрим открытую систему, в которой одновременно протекают m необратимых процессов, причем система находится вблизи состояния термодинамического равновесия, где справедливы линейные соотношения между значениями потоков и сопряженных им термодинамических сил, а также линейные соотношения взаимности Онзагера. Согласно (17.5),

$$P = T \frac{d_i S}{dt} = \sum_{i=1}^m J_i X_i > 0,$$

где

$$J_i = \sum_{k=1}^m L_{ik} X_k.$$

Поэтому значение скорости производства энтропии (скорости диссипации энергии) имеет вид функционала Рэля—Онзагера:

$$T d_i S / dt = P(X_1, X_2, \dots, X_m) = \sum_{i,k} L_{ik} X_i X_k. \quad (17.12)$$

Суммирование ведется по всем внутренним (т.е. зависящим лишь от внутренних необратимых процессов) и внешним (т.е. зависящим не только от внутренних процессов) переменным.

Исследуем характер зависимости величины P от X_i , поскольку по предположению именно X_i должно претерпевать такие изменения, которые в итоге приведут к установлению стационарного состояния с $\bar{J}_i = 0$. Возьмем частную производную $\partial P / \partial X_i$ от (17.12) при постоянных X_j ($j \neq i$):

$$(\partial P / \partial X_i)_{X_j, j \neq i} = 2 \left(\sum_k L_{ik} X_k \right) = 2J_i.$$

Очевидно, что в области линейной термодинамики, т.е. там, где справедливы линейные соотношения взаимности Онзагера, условие достижения стационарного состояния по некоторой внутренней переменной i (например, концентрации вещества-интер-

медиата), т.е. равенство нулю потока, соответствующего этой переменной,

$$\bar{J}_i = 0$$

и условие

$$(\partial P / \partial X_i)_{X_j, j \neq i} = 0 \quad (17.13)$$

эквивалентны. Очевидно также, что уравнение $(\partial P / \partial X_i) = 0$ определяет существование экстремума функции $P(X_1, X_2, \dots, X_m)$ от внутренней переменной X_i . Так как величина P является положительно определенным квадратичным выражением во всей области изменения независимого переменного X_i , то равенство нулю производной $\partial P / \partial X_i = 0$ является *условием минимума* функции P по переменной X_i .

Аналогичным образом легко получить условия стационарности по внутренней переменной и для других потоков, например

$$\bar{J}_k = 0, (\partial P / \partial X_k)_{X_j, j \neq k} = 0. \quad (17.14)$$

Таким образом, вывод об эквивалентности условий минимума функционала Рэля—Онзагера и достижения стационарного состояния справедлив для произвольной системы, в которой протекает любое число процессов, связанных между собой линейными соотношениями взаимности Онзагера. Поэтому соотношения типа (17.13) и (17.14) выражают следующее важное свойство необратимых процессов в любых открытых системах, находящихся *вблизи термодинамически равновесного состояния*: **при неизменных внешних условиях в стационарном и близком к термодинамическому равновесию состоянии открытой системы значение скорости производства энтропии за счет внутренних необратимых процессов является положительным, постоянным и минимальным.**

Данный принцип минимума скорости производства энтропии, или **теорема И.Пригожина** (1947 г.), представляет собой *количественный критерий* для определения *общего направления самопроизвольных изменений в открытой системе* или, иными словами, *критерий ее эволюции*. Очевидно, что принцип минимума скорости производства энтропии полностью эквивалентен принципу **минимума скорости диссипации энергии**, который был сформулирован Онзагером в 30-е годы при рассмотрении частных задач электродинамики.

Если система находится вблизи равновесия, то характер изменения скорости прироста энтропии (или скорости диссипации энергии) позволяет обнаружить переход системы в конечное стационарное состояние. В самом деле, поскольку вблизи равновесия по мере движения системы из некоторого исходного состояния к стационарному величина $P = Td_i S / dt$ монотонно уменьшается, то

$$\partial P/\partial t < 0, \quad (17.15)$$

однако само значение P остается при этом положительным и постепенно приближается к минимальному постоянному *положительному* значению, которое отвечает достижению конечного стационарного состояния. Таким образом, выражение (17.15) является **критерием эволюции системы к стационарному состоянию вблизи термодинамического равновесия.**

Справедливость критерия эволюции Пригожина легко подтверждается прямым анализом кинетических систем многих обратимых химических процессов вблизи их термодинамического равновесия. Известны положительные результаты экспериментальной проверки этого критерия и в биологии, например путем исследования скорости удельной (на единицу массы организма) теплопродукции живого организма при развитии зародыша этого организма: скорость удельной теплопродукции в таком процессе резко уменьшается при приближении развивающегося организма к стадии зрелости и достигает в стационарном состоянии зрелости наименьшего значения.

17.5.2. Устойчивость стационарного состояния вблизи термодинамического равновесия

На рис. 17.2 полученные выше выводы представлены в графической интерпретации. Из неравенства (17.15) одновременно следует вывод и об *устойчивости стационарных состояний, возникающих вблизи устойчивого термодинамического равновесия.* Если в резуль-

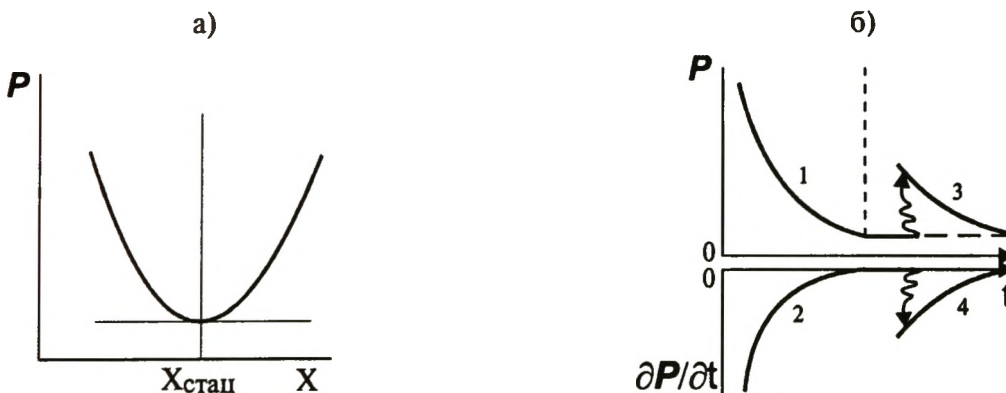


Рис. 17.2. Скорость производства энтропии вблизи стационарной точки для системы, близкой к термодинамическому равновесию:

a — зависимость величины $P = Td_iS/dt$ от термодинамических движущих сил около стационарной точки $X_{\text{стационар}}$; b — зависимость величины P (1, 3) и $\partial P/\partial t$ (2, 4) от времени при приближении к стационарному состоянию вблизи равновесия (Вертикальная пунктирная линия соответствует моменту практического достижения системой стационарного состояния, а волнистая — выводу системы из стационарного состояния в результате внешнего возмущения или флуктуации.)

тате флуктуаций термодинамических сил X_i около их стационарных значений система незначительно отклонится от стационарного состояния, то вследствие справедливости (17.15) в ней должны произойти такие внутренние изменения, которые изменят значение X_i и вновь возвратят систему к исходному стационарному состоянию (см. рис. 17.2). Таким образом, если система находится в стационарном состоянии, то она не может самопроизвольно выйти из него за счет внутренних необратимых изменений. Это и означает, что данное стационарное состояние является устойчивым, а возвращение в него при незначительных возмущениях аналогично проявлению известного принципа Ле-Шателье, природа которого заключена в устойчивости термодинамически равновесных состояний.

Очевидно, что условием устойчивости стационарного состояния является неравенство $\delta P > 0$ при любом *возмущении внутренних переменных* от значений, определяется условием стационарности системы. Знак приведенного неравенства показывает, что **любое отклонение от устойчивого стационарного состояния вызывает увеличение скорости производства энтропии.**

Данный критерий устойчивости стационарного состояния справедлив для открытых систем, в которых значения потоков J_k и обобщенные термодинамические силы X_k связаны соотношением взаимности Онзагера. Покажем это.

Пусть в результате возмущения движущей силы X_k произошло ее изменение на δX_k (в результате флуктуации, например, концентрации некоторого интермедиата). При этом стационарный поток \bar{J}_k изменится на δJ_k , и новое значение потока J_k^* станет равным

$$J_k^* = \bar{J}_k + \delta J_k = \bar{J}_k + L_{kk}\delta X_k.$$

Поскольку в стационарном состоянии $\bar{J}_k = 0$, то

$$J_k^* = L_{kk}\delta X_k,$$

т.е. поток J_k^* , возникающий при возмущении системы, пропорционален движущей силе δX_k . Так как для диагонального коэффициента Онзагера всегда справедливо неравенство $L_{kk} > 0$, получаем

$$\delta P = J_k^* \delta X_k = L_{kk}(\delta X_k)^2 > 0,$$

где δP — скорость приращения энтропии, связанного с внутренними процессами, которые возникают в системе вследствие возмущения.

Неравенство

$$\delta P = J_k^* \delta X_k > 0$$

означает, что в устойчивой системе поток, вызванный возмущением, должен иметь такой же знак, что и само возмущение δX_k . Иными словами, возникший в устойчивой возмущенной системе поток J_k^* будет стремиться уменьшить возмущение δX_k и тем самым вернуть систему

в первоначальное состояние. Данное поведение системы эквивалентно принципу Ле-Шателье для термодинамики равновесных процессов.

Из монотонного характера изменения величины P в ходе эволюции системы (17.15) следует важный вывод о том, что **вблизи термодинамического равновесия в системе невозможны периодические автоколебательные процессы**. В самом деле, при эволюции системы по замкнутым траекториям меняющиеся термодинамические параметры системы (концентрации, температура и др.), а значит, и величины J_i и X_j стали бы периодически принимать одни и те же значения, что несовместимо с однонаправленным монотонным во времени изменением P и ее постоянством в стационарной точке.

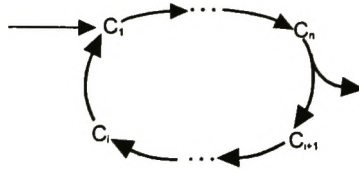
В соответствии с терминологией теории дифференциальных уравнений и теории устойчивости по А.М. Ляпунову, **устойчивому стационарному состоянию соответствует особая точка — устойчивый узел** (см. разд. 18.1).

17.5.3. Термодинамика метаболических циклов и направление эволюции живых систем

На основе развитых выше представлений термодинамики необратимых процессов можно попытаться оценить энергетическую эффективность (КПД) метаболических циклов живых организмов.

Как известно, метаболический цикл представляет собой открытую систему последовательных реакций, в ходе которых поступающий пищевой субстрат (исходный реагент для сопрягающего процесса) перерабатывается (ассимилируется) таким образом, что по завершении метаболического цикла происходит полная регенерация исходных “внутренних” компонентов системы. Химические превращения в метаболическом цикле на любом из промежуточных звеньев могут сопровождаться выделением в окружающую среду продуктов метаболизма и поступлением извне пищевого субстрата, а также диссипацией энергии, выделяемой при ассимиляции молекул этого субстрата. Использование живой клетки промежуточных (а при ее росте и конечных) продуктов метаболических превращений, а также освобождаемой в цикле энергии и определяет основную роль циклических превращений в клеточном метаболизме.

Очевидно, такой цикл можно рассматривать как полностью детерминированную “химическую” машину, совершающую работу по превращению одних видов веществ и энергии в другие. Функционирование простейшего цикла ассимиляции поступающих из внешней среды реагентов (пищевых субстратов) и энергии можно представить схемой, аналогичной циклу каталитических превращений:



Здесь C_1, C_2, \dots, C_n — промежуточные компоненты (интермедиа-ты) цикла.

Увеличение энтропии, сопровождающее необратимые внутренние процессы в этой химической машине, определяется изменением суммарного потенциала Гиббса компонентов системы и компонентов, поступающих в систему из внешней среды:

$$Td_i S = -d(G + G^*),$$

где G — термодинамический потенциал компонентов самой системы; G^* — термодинамический потенциал компонентов, поступающих из внешней среды, т.е. пищевых субстратов, за счет которых “работает” химический цикл.

После совершения одного оборота цикла через время τ система полностью вернется в первоначальное состояние. Следовательно, через время τ изменение значения ее внутреннего термодинамического потенциала будет равно нулю: $\Delta G_\tau = 0$. Ясно, что при этом в связи с расходом пищевого субстрата из внешней среды $\Delta G_\tau^* \neq 0$ ($\Delta G_\tau^* < 0$), так как оборот цикла совершился именно за счет взаимодействия с внешней средой.

При этом усредненная скорость диссипации энергии в метаболическом цикле будет равна

$$P = T (d_i S / dt) = -\Delta G^* / \tau. \quad (17.16)$$

Полученное выражение позволяет сопоставлять между собой энергетическую эффективность различных циклов. В самом деле, пусть имеются две системы, для которых $\Delta G_1^* = \Delta G_2^*$ (например, системы, функционирующие за счет потребления одного и того же пищевого субстрата). Очевидно, что если $\tau_1 < \tau_2$, то из (17.16) следует, что $P_1 > P_2$. Иными словами, скорость диссипации энергии в первом цикле больше, чем во втором, при том же значении работы, совершенной за счет химических превращений пищевого субстрата. Таким образом, вторая система находится на более высоком уровне биологической эволюции в силу ее большей близости к “идеалу эволюции”.

Для справедливости данного заключения необходимо также допустить, что система находится вблизи равновесия и соответствует области линейной термодинамики. Последнее является достаточно серьезным ограничением для анализа реальных метаболических процессов. Тем не менее известны попытки объяснить направление эволюционного процесса в живых системах даже на основании развитых выше упрощенных термодинамических пред-

ставлений^{*}. При этом постулируется, что эволюция живых систем идет в направлении уменьшения скорости диссипации энергии (удельной теплопродукции), так что более совершенные системы характеризуются меньшим значением P .

Действительно, в процессе эволюции живых систем происходило одновременно усложнение совокупности биохимических превращений веществ — участников метаболических циклов и увеличение числа стадий таких превращений. Характерные времена доставшихся от эволюционных предшественников стадий оставались при этом неизменными. Однако поскольку усложнение системы вызывало увеличение общего числа таких отдельных стадий, увеличивалось общее время, необходимое для завершения полного цикла биохимических превращений. В связи с этим и делается вывод о том, что при одной и той же полезной работе цикла более сложные системы должны характеризоваться меньшей скоростью диссипации энергии P , т.е. рассматриваться как более совершенные.

В настоящий момент экспериментально подтверждено, что все основные эволюционные скачки, связанные с возникновением новых классов живых организмов, действительно всегда были сопряжены с изменением природы молекул-переносчиков энергии внутри организмов и, таким образом, структуры метаболических циклов.

17.5.4. Термодинамика каталитических циклов

Приведенные выше соображения в полной мере можно перенести и на функционирование катализаторов (каталитические циклы). Действительно, главной особенностью каталитического процесса является именно то, что катализатор (его активный центр) регенерирует свой состав после завершения каждого цикла промежуточных химических взаимодействий с молекулами исходных реагентов (субстратов), приводящих к образованию конечных продуктов. При этом эволюцию катализатора можно понимать как изменение его состава и/или структуры в ходе каталитической реакции под воздействием реакционной среды.

Известны попытки предсказать эволюцию каталитических систем с изложенных выше позиций, предполагающие, что в ходе работы катализатора происходит его перестройка (реконструкция), приводящая к увеличению числа промежуточных продуктов и ста-

* В разд. 18.4.2 показано, что на самом деле для достаточно простых (линейных по интермедиатам) совокупностей химических превращений сделанный вывод можно распространить и на химически реакционноспособные системы вдали от термодинамического равновесия.

дий, необходимых для осуществления целевого каталитического процесса.

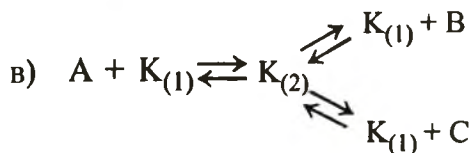
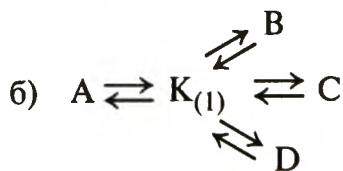
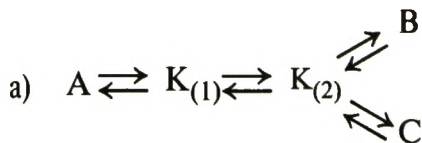
В случае справедливости выводов, полученных в разд. 17.5.3, можно ожидать, что в условиях, близких к термодинамическому равновесию для катализируемой системы и реакции, многие виды **самопроизвольной эволюции состава и структуры катализатора под воздействием реакционной среды должны приводить в итоге к увеличению длительности τ каталитического цикла, т.е. к потере катализатором активности по сравнению с активностью “свежей” (еще не полностью прорелаксировавшей под действием внутренних термодинамических сил) формы катализатора.** В определенной мере данный вывод подтверждается некоторыми экспериментальными наблюдениями, хотя в начальный момент функционирования катализатора нередко наблюдают и его так называемую “разработку”, т.е. увеличение активности. Возможность такой разработки не противоречит основным постулатам неравновесной термодинамики, но требует привлечения к рассмотрению существенно нелинейных процессов.

17.6. Самостоятельные упражнения

1. Рассмотреть причину появления эффектов Зеебека, Пельтье и Томсона в неоднородных проводниках с помощью методов феноменологической линейной термодинамики. Каков физический смысл параметров, определяющих величину соответствующих эффектов?

2. Рассмотреть с помощью методов линейной термодинамики транспорт ионов через мембрану с приложенным к ней электрическим потенциалом.

3. Найти значение коэффициентов взаимности для модифицированных уравнений Онзагера для скорости параллельных реакций, описываемых схемами



Символами $K_{(i)}$ обозначены интермедиаты, по концентрации которых устанавливается стационарное состояние.

4. Найти уравнения для описания активного транспорта вещества через мембрану (разд. 17.3.2) в случае сопряжения переноса вещества через мембрану с химическими процессами, протекающими вдали от равновесия ($|A_{ij}| > RT$).

Глава 18

ТЕРМОДИНАМИКА СИСТЕМ ВДАЛИ ОТ РАВНОВЕСИЯ (НЕЛИНЕЙНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА)

18.1. Термодинамический и кинетический подходы к описанию эволюции систем

Выше было показано, что для химических превращений строгое выполнение линейных соотношений взаимности Онзагера обеспечивается при очень малых значениях сродства этих превращений даже на элементарных стадиях: $|A_{ij}| < RT$. Однако при протекании типичных лабораторных или промышленных химических реакций (например, прямого либо каталитического синтеза разнообразных соединений) значения сродства для брутто-процессов составляют обычно 40—100 кДж/моль (см. гл. 4, 5), в то время как при комнатной температуре $RT \approx 2,5$ кДж/моль. Даже для большинства биохимических превращений $|A_{ij}| \approx 4 + 8$ кДж/моль. Таким образом, огромное число практически важных химических превращений осуществляется обычно вдали от термодинамического равновесия, т.е. вдали от области применимости соотношений линейной неравновесной термодинамики. Это значительно усложняет их термодинамическое рассмотрение, и нередко для описания системы требуется использовать прямые кинетические методы, базирующиеся на дифференциальных уравнениях.

Как уже отмечалось, очевидным достоинством прямых кинетических подходов к описанию термодинамически неравновесных процессов являются детально отработанные алгоритмы получения и решения кинетических уравнений, а также удобные процедуры анализа этих уравнений. Существенно, однако, что чисто кинетический подход эквивалентен описанию динамических свойств “химической машины” с жестко заданными правилами движения. При этом необходимым условием адекватности результатов, полу-

чаемых прямыми кинетическими методами, являются справедливость априорных представлений о схеме исследуемых химических превращений и достаточно точное знание констант скорости отдельных элементарных стадий. В то же время использование приемов термодинамики неравновесных процессов, выявляющих влияние движущих сил химических превращений, позволяет в ряде случаев достаточно полно предсказать динамику эволюции термодинамически неравновесной, например химически реакционноспособной, системы даже при недостаточно полном знании конкретного механизма происходящих процессов.

В недавнем прошлом нередко предполагалось, что для предсказания эволюции подавляющего большинства реальных динамических систем, функционирующих вдали от равновесия и описываемых, например, сложными кинетическими схемами с детерминированным поведением во времени, понятие скорости производства энтропии, в отличие от систем вблизи равновесия, уже не имеет решающего значения. Действительно, траектории эволюции таких систем жестко детерминированы, поэтому этим системам свойственно лишь ограниченное число возможных состояний, которые обычно нельзя предсказать путем сравнения статистической упорядоченности начального и конечного состояния системы. Возможность и пути достижения того или иного конечного состояния определяются здесь *начальными условиями и конкретным набором дифференциальных уравнений*, описывающих кинетику превращений, если, конечно, они правильно отражают существующие в системе кинетические закономерности. Траектории эволюции таких неравновесных систем и характер особых стационарных точек могут быть определены обычно только путем анализа исходной системы уравнений.

Распространение идей термодинамики на неравновесные динамические системы связано, кроме решения задач о нахождении возможных стационарных состояний, с решением основной проблемы: можно ли, зная особенности кинетического поведения системы реакций, *из термодинамических соображений предсказать устойчивость стационарного состояния или, наоборот, возможность самопроизвольного перехода в другой стационарный режим* при небольших возмущениях, или же найти условия установления устойчивого колебательного режима? Особенно важным здесь является то обстоятельство, что термодинамический подход позволяет дать ответы на эти и некоторые другие вопросы даже в условиях ограниченных или далеко не полных знаний относительно реальной кинетической схемы анализируемого динамического процесса.

Рассмотрение термодинамических характеристик и проведение анализа свойств удаленных от равновесия состояний, важнейших

для сосуществования практически важных открытых систем, является предметом **нелинейной неравновесной термодинамики**.

Развитие термодинамики сильнонеравновесных систем, в которых связь между термодинамическими потоками и силами перестает быть линейной, а также не выполняется соотношение взаимности Онзагера, было начато в основном работами И.Пригожина и П.Гленсдорфа (1954 г.). При наличии сильной нелинейности во взаимосвязи термодинамических параметров в таких системах в ряде случаев возможна, как будет показано, неравновесная *самоорганизация* сильнонеравновесных открытых систем за счет спонтанного возникновения упорядоченных структур.

Отдельные примеры подобных процессов были известны достаточно давно. Это образование ячеечной структуры в неоднородно нагретом горизонтальном слое жидкости, возникновение турбулентности, вихрей и т.д. С конца пятидесятих годов XX века нелинейные самоорганизующиеся процессы были открыты и в химии. Наиболее типичными примерами здесь стали осциллирующие каталитические реакции.

Общим во всех явлениях образования упорядоченных структур при протекании необратимых процессов в сильнонеравновесных открытых системах является совместное (кооперативное) движение или химическое превращение больших групп молекул. Иногда для таких процессов используется общий термин “синергетика” (от греческого слова *synergos* — совместно, или кооперативно, действующий). Физическая природа синергетики состоит в том, что в нелинейной области, вдали от равновесного состояния, система теряет устойчивость, и малые флуктуации приводят к новому режиму — согласованному движению или превращению сразу многих частиц.

Установление возможности самоорганизации в сильнонеравновесных системах имеет важнейшее значение для биологии и химии, особенно для катализа. Это связано с тем, что функционирующие катализаторы, как гетерогенные, так и гомогенные, а также живые организмы представляют собой сильно неравновесные химически реакционноспособные системы, в которых могут существовать большие градиенты концентраций химических веществ, а иногда также и температуры, давления, электрического потенциала и т.п.

Вывод о возможности самоорганизации материи в условиях сильной неравновесности имеет большое мировоззренческое значение, поскольку выявляет путь, по которому законы природы приводят к появлению определенного порядка в неупорядоченных системах и затем к усложнению и развитию образовавшихся упорядоченных структур. М.Эйген в 60—70-е годы показал, что в сложных сильнонеравновесных системах с особыми каталитиче-

скими свойствами их некоторых элементов возможно возникновение процесса записи информации в виде некоторого молекулярного кода, с помощью которого становится возможным и управляется самовоспроизведение этих каталитических структур. Таким образом, нелинейная неравновесная термодинамика стала в настоящее время неотъемлемым элементом физико-химического обоснования всех гипотез о путях возникновения и эволюции жизни.

Существенно отметить, что нелинейная термодинамика сильно неравновесных процессов коренным образом изменяет статус второго начала термодинамики. Действительно, оказывается, что при необратимых процессах вдали от равновесия открытой системы это начало определяет не только необходимость разрушения старых структур, но и возможность создания новых. Отражая необратимость всех реальных процессов, второе начало выражает, таким образом, закон развития материи. Такое понимание второго начала термодинамики снимает кажущееся противоречие между этим законом о возрастании энтропии и, следовательно, беспорядка в изолированной системе и теорией биологической эволюции, предполагающей возможность возникновения все более сложных и самовоспроизводящихся структур в живой природе. В настоящее время полагают, что причины возможности эволюции живых систем заключены не только в том, что живая система является открытой (вместе с окружающей средой она образует закрытую систему, энтропия которой также возрастает при усложнении живой системы), но и в *свойстве материи самоорганизовываться в условиях больших потоков энергии и вещества*.

18.2. Общие критерии устойчивости стационарных состояний

Нахождение термодинамических критериев устойчивости стационарных состояний вдали от термодинамического равновесия основано на анализе термодинамических сил, возникающих в системе при отклонении от этого состояния: если система находится в устойчивом стационарном состоянии, то при отклонении от этого состояния в ней должны возникнуть силы, стремящиеся вернуть систему в первоначальное положение.

Рассмотрим алгоритм таких рассуждений на примерах простейших химических реакций.

Допустим, что в стационарном состоянии значения скорости v химического процесса и химического сродства A были функциями некоторых внутренних переменных и задавались значениями: $v = \bar{v}$, $A = \bar{A}$. При небольшом возмущении некоторых внутренних параметров в системе (например, при флуктуации концентрации од-

ного из промежуточных реагентов-интермедиатов) значения v и A станут равными

$$v^* = \bar{v} + \delta v; \quad A^* = \bar{A} \delta A,$$

где v^* , A^* — значения в возмущенном состоянии; δv , δA — отклонения от стационарной точки по переменным v и A .

Как было показано выше, если начальное стационарное состояние было устойчивым и находилось вблизи термодинамического равновесия, приращение скорости диссипации энергии δP , равное произведению $\delta v (= \delta J)$ и $\delta A (= \delta X)$, должно быть положительным:

$$\delta P = \delta J \delta X = \delta v \delta A > 0. \quad (18.1)$$

Положительный характер величины δP — приращения скорости диссипации энергии за счет избыточного производства энтропии в возмущенном состоянии — свидетельствует о том, что система в возмущенном состоянии начинает диссипировать энергию с большей скоростью и поэтому самопроизвольно возвращается из возмущенного состояния к первоначальному устойчивому стационарному состоянию.

Нарушение указанного критерия означает, что исходное состояние не было устойчивым, и поэтому, покинув его, система не вернется назад. Иными словами, если величина избыточного производства энтропии отрицательна:

$$\delta P = \delta v \delta A < 0,$$

то возникшая в стационарном состоянии флуктуация будет “уводить” от него систему все дальше, что и означает неустойчивый характер состояния.

В качестве примера рассмотрим обратимую элементарную химическую реакцию второго порядка



где $A_{(i)}$ — независимые реагенты-интермедиаты более сложного брутто-процесса.

Будем полагать, что система, в которой осуществляется реакция, находится в некотором стационарном состоянии по концентрации этих интермедиатов, определяемом, например, скоростью подачи в систему исходных реагентов.

Очевидно, что скорость и сродство для этой реакции можно описать как

$$v = dc_3/dt = dc_4/dt = \varepsilon(\tilde{n}_1\tilde{n}_2 - \tilde{n}_3\tilde{n}_4),$$

$$A = \mu_1 + \mu_2 - \mu_3 - \mu_4 = RT[\ln(\tilde{n}_1\tilde{n}_2) - \ln(\tilde{n}_3\tilde{n}_4)].$$

Найдем избыточное производство энтропии в условиях, когда в системе происходит флуктуация концентрации c_1 на δc_1 вблизи стационарного состояния, а c_2, c_3, c_4 остаются постоянными. Такая флуктуация вызывает флуктуацию параметра \tilde{n}_1 на величину $\delta\tilde{n}_1$, в результате чего

$$\delta v = \varepsilon\tilde{n}_2\delta\tilde{n}_1, \quad \delta A = RT\delta\tilde{n}_1 / \tilde{n}_1$$

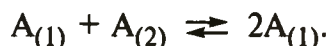
и

$$\delta P = \varepsilon RT\tilde{n}_2(\delta\tilde{n}_1)^2 / \tilde{n}_1 > 0.$$

Как видно, δP положительна при любых $\delta\tilde{n}_1$. Это соответствует устойчивости стационарного состояния в рассматриваемой системе.

Напротив, в *автокаталитических реакциях* может происходить нарушение условия (18.1).

Рассмотрим, например, простейшую элементарную реакцию автокаталитического образования вещества-интермедиата A_1 в бимолекулярном процессе, сходном с предыдущим, в некотором стационарном состоянии по концентрации этого вещества:



Очевидно, что

$$v = dc_1 / dt = \varepsilon(\tilde{n}_1\tilde{n}_2 - \tilde{n}_1^2),$$

$$A = \mu_1 + \mu_2 - 2\mu_1 = RT(\ln \tilde{n}_2 - \ln \tilde{n}_1).$$

В этом случае при наличии флуктуации величины c_1 при постоянном c_2 выражение для δP имеет вид

$$\delta P = -\varepsilon RT(\tilde{n}_2 - 2\tilde{n}_1)(\delta\tilde{n}_1)^2 / \tilde{n}_1$$

и при $\tilde{n}_2 > 2\tilde{n}_1$ будет иметь знак, противоположный знаку δP для обычной бимолекулярной реакции. Последнее означает нарушение условия устойчивости в данной автокаталитической системе при флуктуации концентрации c_1 относительно ее стационарного значения при $\tilde{n}_2 > 2\tilde{n}_1$ за счет того, что при таких условиях флуктуация в движущей силе реакции и приращение скорости реакции за счет этой флуктуации *имеют разные знаки*.

Обратим внимание, что условие $\tilde{n}_2 > 2\tilde{n}_1$ эквивалентно условию **кинетической необратимости** автокаталитической реакции, т. е. ее удаленности от равновесия.

Легко проверить, что по концентрации c_2 данная автокаталитическая реакция устойчива.

В общем случае для произвольной элементарной химической реакции или сводимого к элементарной реакции стационарного брутто-процесса ij (см. разд. 16.4.2) изменение сродства реакции за счет флуктуации концентрации реакционного интермедиата A_α выразится как

$$\delta A_{ij} = RT(\delta \ln \tilde{n}_i - \delta \ln \tilde{n}_j) = RT(v_{i\alpha} - v_{j\alpha})\delta \tilde{n}_\alpha / \tilde{n}_\alpha,$$

а сопряженное этой флуктуации изменение скорости реакции

$$\delta v_{ij} = \varepsilon_{ij}(\delta \tilde{n}_i - \delta \tilde{n}_j) = \varepsilon_{ij}(v_{i\alpha}\tilde{n}_i - v_{j\alpha}\tilde{n}_j)\delta \tilde{n}_\alpha / \tilde{n}_\alpha.$$

Соответствующее изменение диссипации энергии в реакции

$$dP = \varepsilon_{ij}RT(v_{i\alpha} - v_{j\alpha})(v_{i\alpha}\tilde{n}_i - v_{j\alpha}\tilde{n}_j)(\delta \tilde{n}_\alpha / \tilde{n}_\alpha)^2,$$

откуда нетрудно найти условие возникновения неустойчивости по элементарной химической реакции в общем случае. Видно, что реакция *всегда устойчива*, если флуктуирующий интермедиат входит только в одну из реакционных групп (т.е. либо $v_{i\alpha}$, либо $v_{j\alpha}$ равно нулю).

18.3. Критерии эволюции в нелинейной термодинамике.

Универсальный критерий эволюции Гленсдорфа—Пригожина

Общая теория процессов самоорганизации в открытых сильно-неравновесных системах развивается в нелинейной термодинамике на основе установленного Гленсдорфом и Пригожиным универсального критерия эволюции. Этот критерий является обобщением принципа минимальной скорости производства энтропии на нелинейные процессы. Ниже рассмотрен смысл этого критерия для систем как однородных, так и имеющих пространственную неоднородность.

18.3.1. Пространственно-однородные системы

Выше показано, что в области линейной неравновесной термодинамики стремление системы к стационарному состоянию характеризуется монотонным уменьшением скорости производства энтропии (или, что эквивалентно, скорости диссипации энергии) в результате внутренних необратимых процессов: $dP \leq 0$ и $dP/dt \leq 0$.

Если стационарное состояние находится вдали от положения термодинамического равновесия, количественные критерии направления движения системы к такому состоянию в общем случае получить обычно не удастся. Направление эволюции определяется здесь конкретным характером изменения потенциальной функции P (аналогично изменению величин термодинамических потенциалов в термодинамике равновесных процессов). При этом конечное значение функции P в точке фазового пространства, описывающего систему, не зависит от на-

чальных условий и пути перехода в эту точку. Это означает, что переход системы к конечному стационарному состоянию эквивалентен движению вдоль траекторий, нормальных к эквипотенциальным поверхностям функции P :

$$P(X_1, X_2, \dots, X_m) = \text{const.}$$

Полный дифференциал функции $P = \sum_k J_k X_k$ имеет вид

$$dP = d_X P + d_J P,$$

где слагаемые

$$d_X P = \sum_k J_k dX_k, \quad d_J P = \sum_k X_k dJ_k$$

обусловлены изменением термодинамических сил и потоков соответственно. Когда система находится вблизи от равновесия и справедливы линейные приближения Онзагера, $J_i = \sum L_{ik} X_k$ и $L_{ik} = L_{ki}$. Поэтому для систем, близких к равновесию,

$$1/2 dP = d_X P = d_J P,$$

т.е. каждое из слагаемых $d_J P$ и $d_X P$ также является полным дифференциалом. Это означает, что вблизи равновесия величину $dP = 2d_X P$ можно рассматривать в качестве **элементарной работы, производимой в единицу времени по перемещению системы к конечному состоянию.**

Вдали от равновесия линейные соотношения Онзагера не выполняются. Поэтому $d_X P$ уже не является полным дифференциалом, и, следовательно, изменения величины P зависят от пути перехода и не могут служить однозначным критерием эволюции системы. Тем не менее, как показали Гленсдорф и Пригожин, и вдали от равновесия общий характер изменения $d_X P$ состоит в монотонном уменьшении этой величины, что записывается в виде

$$d_X P \leq 0 \text{ или } d_X P / dt \leq 0. \quad (18.2)$$

Знак равенства здесь соответствует достижению стационарного состояния, после чего уже не происходит дальнейших изменений $d_X P$ ($d_X P_{\text{стац}} = 0$). Это соответствует $J_k = 0$.

Докажем справедливость теоремы Гленсдорфа—Пригожина на примере произвольной пространственно однородной химической реакционной системы.

Для произвольной химически реакционноспособной системы любые спонтанные изменения системы (и, таким образом, изменения движущих сил) связаны с изменением внутренних параметров, которыми являются концентрации промежуточных продуктов-интермедиатов. Поэтому “селективный” дифференциал $d_X P = 0$ следует заменить на его полный аналог:

$$\begin{aligned}
 d_\alpha P &= \sum_{\alpha=1}^k \sum_{i,j=1}^{n,n} J_{ij} \frac{\partial X_{ij}}{\partial \tilde{n}_\alpha} d\tilde{n}_\alpha = \\
 &= RT \sum_{\alpha=1}^k \left\{ \sum_{i,j=1}^{n,n} \varepsilon_{ij} (\tilde{n}_i - \tilde{n}_j) \frac{\partial [\ln \tilde{n}_i - \ln \tilde{n}_j]}{\partial \ln \tilde{n}_\alpha} \right\} \frac{d\tilde{n}_\alpha}{\tilde{n}_\alpha} \equiv \\
 &\equiv RT \sum_{\alpha=1}^k \left\{ \sum_{i,j=1}^{n,n} \varepsilon_{ij} (v_{i\alpha} - v_{j\alpha}) (\tilde{n}_i - \tilde{n}_j) \right\} d \ln \tilde{n}_\alpha, \quad (18.3)
 \end{aligned}$$

где \tilde{n}_α — термодинамические напоры промежуточных реагентов α -интермедиатов.

В случае абсолютного минимума этого дифференциала $d_\alpha P = 0$ выражение (18.3) тождественно кинетическому условию стационарности по компоненту α в любой реакционноспособной системе, включающей системы вдали от термодинамического равновесия. Действительно,

$$J_\alpha = v_\alpha = \sum_{i,j=1}^{n,n} \varepsilon_{ij} (\tilde{n}_i - \tilde{n}_j) \frac{\partial (\ln \tilde{n}_j - \ln \tilde{n}_i)}{\partial \ln \tilde{n}_\alpha} = \sum_{i,j=1}^{n,n} \varepsilon_{ij} (\tilde{n}_i - \tilde{n}_j) (v_{j\alpha} - v_{i\alpha})$$

(см. выражение для J_α в разделе 16.4.1).

18.3.2. Системы с пространственной неоднородностью

В общем случае пространственно неоднородной системы полная скорость диссипации энергии в системе равна

$$P = \int_V T \sigma dv = \int_V \sum_k J_k X_k dv.$$

Представим производную dP/dt в виде двух слагаемых:

$$\frac{dP}{dt} = \int_V \sum_k J_k \frac{dX_k}{dt} dv + \int_V \frac{dJ_k}{dt} X_k dv = \frac{d_X P}{dt} + \frac{d_J P}{dt}, \quad (18.4)$$

первое из которых определяет скорость изменения скорости производства энтропии, обусловленную изменением термодинамических сил, а второе обусловлено изменением потоков.

В области линейных процессов оба слагаемых в (18.4), как было показано выше, одинаковы, и производная dP/dt выражает принцип минимума скорости производства энтропии. В самом деле, используя линейные соотношения Онзагера, имеем

$$\begin{aligned} \frac{d_X P}{dt} &= \int_V \sum_k J_k \frac{dX_k}{dt} dv = \int_V \sum_{i,k} L_{ki} X_i \frac{dX_k}{dt} dv = \\ &= \int_V \sum_{i,k} X_i \frac{d}{dt} (L_k X_i) dv = \int_V \sum_k \frac{dJ_k}{dt} X_k dv = \frac{d_J P}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dP}{dt} \leq 0. \end{aligned}$$

Последнее неравенство вытекает из принципа Пригожина об эволюции системы к состоянию с минимальной скоростью производства энтропии.

Как показали Гленсдорф и Пригожин, и для пространственно-неоднородных систем неравенству общего характера удовлетворяет величина $d_X P/dt$:

$$d_X P/dt \leq 0. \quad (18.5)$$

Данное неравенство является обобщением принципа минимальной скорости производства энтропии при самопроизвольной эволюции системы к стационарному состоянию. Это неравенство не зависит ни от каких предположений о характере связей между потоками и силами в условиях локального равновесия. Ввиду большой общности соотношение (18.5) называют **универсальным критерием эволюции Гленсдорфа—Пригожина**. Согласно этому критерию, в любой неравновесной системе с фиксированными граничными условиями самопроизвольные процессы идут так, что **скорость изменения скорости производства энтропии, обусловленного самопроизвольным изменением термодинамических сил за счет процессов внутри системы (т.е. за счет изменения значений внутренних переменных), уменьшается**. Знак равенства в (18.5) относится к стационарному состоянию.

Критерий эволюции (18.5) может быть распространен и на системы с конвекцией вещества путем добавления в (18.5) членов, соответствующих гидродинамическим процессам.

Очевидно, что универсальный критерий эволюции Гленсдорфа—Пригожина (18.5) является косвенным следствием второго начала термодинамики для неравновесных процессов.

Критерий эволюции (18.5) определяет только ту часть прироста скорости производства энтропии, которая связана с изменением термодинамических сил. Поэтому в общем случае он не позволяет

вести такую функцию состояния, которая в стационарном состоянии при малых (спонтанных) отклонениях от равновесия имела бы экстремум, подобно энтропии, энергии Гельмгольца, энергии Гиббса и другим термодинамическим потенциалам. Тем не менее в некоторых случаях $d\chi P$ или сходные с этим дифференциалом функции приобретают свойства полного дифференциала, что позволяет и в сильнонеравновесной области ввести функции типа локальных потенциалов с экстремальными свойствами.

Принципиально важным следствием критерия Гленсдорфа—Пригожина (18.5) является то, что в открытых системах вдали от равновесия в нелинейной для термодинамики области при протекании необратимых процессов возможно возникновение упорядоченных структур. Эти структуры, возникающие при превышении некоторыми параметрами системы определенных критических значений, Пригожин назвал **диссипативными структурами**. Существуют **пространственные, временные и пространственно-временные диссипативные структуры**. Некоторые из них будут рассмотрены в разд. 18.6.

18.4. Химически реакционноспособные системы вдали от термодинамического равновесия

Удаленность реакционноспособной системы от термодинамического равновесия приводит к невозможности непосредственно использовать следствия теоремы Пригожина, выведенные для линейной неравновесной термодинамики. Тем не менее даже для сильнонеравновесных систем приемы термодинамики неравновесных процессов позволяют делать важные заключения о свойствах системы, в том числе в ряде случаев об устойчивости стационарных состояний сложных брутто-процессов. Ниже мы рассмотрим некоторые особенности, характеризующие протекание химических процессов вдали от равновесия.

18.4.1. Кинетическая необратимость химических реакций

Непосредственным следствием удаленности от термодинамического равновесия является возможность *кинетической* необратимости как брутто-процесса, так и отдельных его стадий.

Действительно, очевидным следствием условия $A_{ij} > RT$ для некоторой элементарной химической реакции ij является неравенство

$$\tilde{n}_i \gg \tilde{n}_j.$$

Поэтому полная скорость этой реакции

$$v_{ij} = \varepsilon_{ij}(\tilde{n}_i - \tilde{n}_j) \approx \varepsilon_{ij}\tilde{n}_i.$$

Это говорит о том, что полная скорость реакции определяется скоростью только канала $i \rightarrow j$. Это является следствием **кинетической необратимости** процесса, т.е. отсутствия заметного влияния обратного процесса $j \rightarrow i$ на полную скорость рассматриваемого процесса.

Существенно, что термодинамика позволяет установить максимально возможное число кинетически необратимых стадий для стационарного протекания процесса, состоящего из последовательности нескольких элементарных химических превращений. Действительно, поскольку значения стационарных химических потенциалов последовательных интермедиатов должны постепенно снижаться от значения химического потенциала μ_R исходной группы реагентов R к химическому потенциалу μ_P конечного продукта (конечной группы реагентов) P, максимальное число m кинетически необратимых химических реакций, которое можно разместить на этом пространстве, равно

$$m = (\mu_R - \mu_P)/RT = A_{RP}/RT .$$

18.4.2. Функционалы стационарного состояния (функция Ляпунова) реакционноспособных систем вдали от равновесия

Для анализа химически реакционноспособной системы, находящейся вдали от равновесия, невозможно использовать функционал Рэля—Онзагера (17.2), выведенный для условий справедливости линейной неравновесной термодинамики и минимизируемый при достижении системой стационарного состояния. Но в ряде случаев и здесь можно сконструировать положительные определенные функции, достигающие своего минимума в стационарном состоянии. Эти функции носят название функций Ляпунова. Возможность конструирования положительно определенной функции Ляпунова для конкретной реакционноспособной системы соответствует устойчивости стационарного состояния у этой системы.

Если в общем случае в пространственно-однородной системе $d_X P$ зависит не более чем от двух внутренних переменных (A_1, A_2), то всегда возможно введение некоторого интегрирующего множителя $F(A_1, A_2)$, превращающего величину $d_X P$ в полный дифференциал $dD(A_1, A_2)$ некоторой функции D от двух переменных A_1, A_2 :

$$dD = F(A_1, A_2)d_X P.$$

В случае химических брутто-процессов, описываемых не более чем двумя внутренними переменными, выражению для dD может быть придан вид

$$dD = v dA = d_X P \leq 0, \quad (18.6)$$

где $D = D(A)$, $v(A) = dD/dA$, A — текущее значение химического сродства суммарного брутто-процесса.

Выражение (18.6) означает, что $D(A)$ и есть потенциальная функция, значение которой все время уменьшается: $dD/dt \leq 0$, а в стационарном состоянии

$$\bar{v}(A) = dD/dA = 0.$$

Очевидно, что в устойчивом стационарном состоянии значение D минимально, т.е. $d^2D/dA^2 > 0$.

Функцию $D(A)$ обычно называют **кинетическим потенциалом**, или потенциалом скоростей. Вблизи равновесия выражение (18.6) совпадает с выражением $dP/dt < 0$, а D совпадает со скоростью диссипации энергии P .

Для более сложных химических реакций, когда состояние системы описывается более чем двумя “внутренними” переменными, функцию, аналогичную кинетическому потенциалу, сконструировать вдали от равновесия уже невозможно.

Тем не менее недавно было найдено, что и в этом случае для открытой системы с химическими реакциями во многих случаях можно найти положительно определенный функционал, достигающий, как и функционал Рэля-Онзагера, своего минимума в стационарном состоянии. Этот функционал является по определению **функцией Ляпунова** и играет ту же роль, что и “кинетический потенциал”. Данный функционал легко находится для систем с произвольным набором химических превращений, которые линейны по промежуточным продуктам—интермедиатам. Для систем, являющихся произвольной совокупностью мономолекулярных превращений, достижение минимума обсуждаемого функционала вблизи термодинамического равновесия соответствует принципу минимальной скорости производства энтропии.

Найдем этот функционал, рассмотрев произвольную химически реакционноспособную систему вблизи термодинамического равновесия.

Поскольку скорость диссипации энергии в произвольной химически реакционноспособной системе описывается выражением

$$P = \frac{RT}{2} \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} (\tilde{n}_i - \tilde{n}_j) (\ln \tilde{n}_i - \ln \tilde{n}_j),$$

в случае близости системы к термодинамическому равновесию $\tilde{n}_i \approx \tilde{n}_j \approx \tilde{n}^*$, а следовательно,

$$\ln \tilde{n}_i - \ln \tilde{n}_j \approx (\tilde{n}_i - \tilde{n}_j) \tilde{n}^* \text{ и } P = \frac{RT}{2\tilde{n}^*} \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} (\tilde{n}_i - \tilde{n}_j)^2,$$

где индексы i, j перекрывают все реакционные группы системы.

Таким образом, в соответствии с принципом минимальной скорости производства энтропии для химически реакционноспособных систем, близких к термодинамическому равновесию, стационарному состоянию соответствует минимум функционала

$$\Phi \{ \tilde{n}_\alpha \} = \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} (\tilde{n}_i - \tilde{n}_j)^2. \quad (18.7)$$

Здесь под символом $\Phi \{ \tilde{n}_\alpha \}$ понимается функция от независимых переменных — термодинамических напоров независимых компонентов α , присутствующих в системе. В открытой системе напоры компонентов, очевидно, могут либо задаваться внешними условиями вследствие фиксации концентраций исходных реагентов и нередко конечных продуктов реакции (и тогда \tilde{n}_α являются внешними переменными), либо определяться внутренними процессами в системе (таковы внутренние переменные \tilde{n}_α для компонентов-интермедиатов).

Легко проверить, что для химически реакционноспособных систем, состоящих из произвольной совокупности мономолекулярных (или сводимых к ним) реакций, значение положительно определенного функционала (18.7) минимально при достижении стационарного состояния по концентрации интермедиатов, даже если состояние системы находится вдали от равновесия. Иными словами, функционал $\Phi \{ \tilde{n}_\alpha \}$ является для такой системы по определению *функцией Ляпунова*.

Действительно, в стационарном по интермедиату α состоянии

$$J_\alpha = \frac{dc_\alpha}{dt} = - \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij} (\tilde{n}_\alpha - \tilde{n}_j) \equiv - \frac{1}{4} \frac{\partial \Phi}{\partial \tilde{n}_\alpha} = 0, \quad (18.8)$$

где мы заменили индекс i на индекс α , что всегда возможно для мономолекулярных процессов.

Существенно, что даже для состояний, удаленных от термодинамического равновесия, выражение (18.7) описывает диссипацию энергии в электротехническом эквиваленте рассматриваемой системы [см., например, (16.22)].

При этом легко проверить, что для рассмотренной в разд. 16.4.2 брутто-реакции



в стационарном состоянии

$$\Phi \{ \tilde{n}_\alpha \} = \varepsilon_{\text{эфф}} (\tilde{n}_R - \tilde{n}_P)^2,$$

что также полностью соответствует электротехнической аналогии.

С практической точки зрения существенно, что для нахождения стационарного состояния численными математическими методами процедура минимизации функционалов типа (18.7) намного предпочтительнее решения большого числа дифференциальных уравнений типа (18.8).

Скорость химических реакций является линейной функцией термодинамических напоров целых реакционных групп, даже если группы включают в себя несколько реагентов. В случаях кинетических схем, сводимых к совокупности мономолекулярных реакций по интермедиатам, это позволяет использовать минимизацию функционала $\Phi \{ \tilde{n}_\alpha \}$ для нахождения стационарного состояния вдали от равновесия и для таких систем. Покажем это.

Действительно, предположим, что все термодинамические напоры \tilde{n}_i и \tilde{n}_j являются "независимыми" друг от друга в том смысле, что если термодинамические напоры \tilde{n}_α одного или нескольких интермедиатов (т.е. таких, концентрация которых не фиксируется внешними условиями, но определяется стационарностью состояния) входят в напор \tilde{n}_i , то они отсутствуют во всех остальных напорах \tilde{n}_j ($j \neq i$). Формально это соответствует справедливости соотношения

$$\partial \tilde{n}_j / \partial \tilde{n}_i = \delta_{ij}, \quad (18.9)$$

где $\delta_{ij} = 0$ при $i \neq j$ и $\delta_{ij} = 1$ при $i = j$, причем индексом i обозначаются только реакционные группы, содержащие интермедиаты, а индексом j — любые реакционные группы системы. В этой ситуации легко проверить, что

$$\partial \Phi / \partial \tilde{n}_i = 4 \sum_j \varepsilon_{ij} (\tilde{n}_i - \tilde{n}_j), \quad (18.10)$$

и поэтому для стационарного состояния системы

$$\partial \Phi / \partial \tilde{n}_i = 0.$$

Действительно, правая часть в выражении (18.10) с точностью до соответствующего стехиометрического коэффициента $v_{i\alpha}$ есть не что иное, как скорость изменения концентрации промежуточного компонента α :

$$\frac{dc_\alpha}{dt} = -\frac{v_{i\alpha} \partial \Phi}{4 \partial \tilde{n}_i} = -v_{i\alpha} \sum_j \varepsilon_{ij} (\tilde{n}_i - \tilde{n}_j). \quad (18.11)$$

Существенно, что ходе самопроизвольной эволюции системы к стационарному состоянию значение Φ монотонно уменьшается во времени:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = \sum_\alpha \frac{\partial \Phi}{\partial \tilde{n}_\alpha} \frac{d\tilde{n}_\alpha}{dt} = \sum_\alpha \left(\sum_i \frac{\partial \Phi}{\partial \tilde{n}_i} \frac{d\tilde{n}_i}{d\tilde{n}_\alpha} \right) \exp \frac{\mu_\alpha^\circ}{RT} \frac{dc_\alpha}{dt} =$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{1}{4} \sum_{\alpha} \left(\sum_i \frac{\partial \Phi}{\partial n_i} v_{i\alpha} \frac{\tilde{n}_i}{\tilde{n}_{\alpha}} \right) \exp \frac{\mu_{\alpha}^{\circ}}{RT} \left(\sum_i v_{i\alpha} \frac{\partial \Phi}{\partial \tilde{n}_i} \right) = \\
&= -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{\exp \frac{\mu_{\alpha}^{\circ}}{RT}}{\tilde{n}_{\alpha}} \sum_i \tilde{n}_i \left(v_{i\alpha} \frac{\partial \Phi}{\partial \tilde{n}_i} \right)^2 < 0,
\end{aligned}$$

поскольку

$$\frac{dc_{\alpha}}{dt} = - \sum_i \sum_j v_{i\alpha} \varepsilon_{ij} (\tilde{n}_i - \tilde{n}_j) = -\frac{1}{4} \sum_i v_{i\alpha} \frac{\partial \Phi}{\partial \tilde{n}_i} \text{ и } \frac{\partial \tilde{n}_i}{\partial \tilde{n}_i} = v_{i\alpha} \frac{\tilde{n}_i}{\tilde{n}_{\alpha}}.$$

Таким образом, в случае *взаимной независимости групп промежуточных реагентов-интермедиатов* изменение Φ определяет направление эволюции системы, причем значение функционала Φ достигает в стационарном состоянии экстремума (минимума) не только для системы вблизи термодинамического равновесия, но и для системы, сколь угодно удаленной от этого состояния.

В условиях устойчивого термодинамического равновесия значение Φ равно нулю для *любой* химически реакционноспособной системы вследствие равенства термодинамических напоров всех вовлеченных реагентов.

Ситуация, в которой \tilde{n}_i и \tilde{n}_j могут одновременно зависеть от напора \tilde{n}_{α} одного и того же компонента α , существенно сложнее, поскольку в этом случае выражение (18.9) уже не является справедливым и частные производные от Φ по напорам \tilde{n}_i реакционных групп уже не могут быть приравнены к нулю в стационарном состоянии. Тем не менее и в случае произвольной реакционной системы изменение концентраций промежуточных компонентов также записывается через функционал Φ , но теперь вместо выражения (18.11) необходимо использовать выражение

$$\frac{dc_{\alpha}}{dt} = -\frac{1}{4} \sum_i v_{i\alpha} \frac{\partial \Phi}{\partial \tilde{n}_i} \equiv - \sum_{i,j} v_{i\alpha} \varepsilon_{ij} (\tilde{n}_j - \tilde{n}_i),$$

где при дифференцировании функционал Φ рассматривается как функция от внутренних переменных \tilde{n}_i .

Изучение свойств выражения (18.7) позволяет найти и другие классы кинетических схем, допускающих нахождение функционала Ляпунова. Это можно сделать, например, интегрируя по напорам каждого из интермедиатов кинетические уравнения типа (18.11) и объединяя затем полученные выражения в одно. Для схем, линейных относительно интермедиатов, это возможно всегда. Например, оказывается возможным сконструировать такой

функционал для простой каталитической реакции, происходящей на одном реакционном центре:



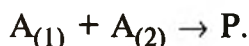
где E — “свободная” форма активного центра катализатора; E_i — каталитический интермедиат i -го типа; под символом $\{E_i\}$ понимается произвольная последовательность мономолекулярных превращений этого комплекса (см. также разд. 16.2.2).

Нетрудно проверить, что стационарное состояние рассматриваемой системы является *устойчивым* и отвечает минимуму функционала:

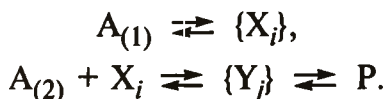
$$\begin{aligned} \Phi \equiv \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} \left(\frac{\tilde{n}_i}{\tilde{n}_E} - \frac{\tilde{n}_j}{\tilde{n}_E} \right)^2 + 2 \sum_i \varepsilon_{Rj} \left(\tilde{n}_R - \frac{\tilde{n}_i}{\tilde{n}_E} \right)^2 + \\ + 2 \sum_i \varepsilon_{iP} \left(\tilde{n}_P - \frac{\tilde{n}_i}{\tilde{n}_E} \right)^2, \end{aligned} \quad (18.12)$$

эквивалентному функции Ляпунова для данного стационарного процесса и пропорциональному диссипации энергии в электрической цепи типа (16.22). Существенной особенностью использования данного функционала является то, что в качестве независимой внутренней переменной, по которой минимизируется функционал, здесь следует использовать не отдельные термодинамические напоры \tilde{n}_i , а отношение \tilde{n}_i/\tilde{n}_E .

Несколько более сложный пример можно продемонстрировать на примере брутто-процесса



Этот брутто-процесс осуществляется путем последовательного превращения реагента $A_{(1)}$ в произвольную совокупность интермедиатов X_i и последующее взаимодействие исходного (внешнего по отношению к интермедиатам) реагента $A_{(2)}$ с этим интермедиатом X_i с получением произвольной совокупности интермедиатов Y_j . Конечный продукт P получается из этих интермедиатов Y_j . Предположим также, что интермедиаты X_i и Y_j подвержены произвольным превращениям, не пересекающимся для каждой группы интермедиатов:



Здесь символами $\{X_i\}$ и $\{Y_j\}$, как и ранее, обозначены произвольные совокупности мономолекулярных превращений-интермедиатов X_i ($i = 1, \dots, k$) и Y_j ($j = 1, \dots, m$).

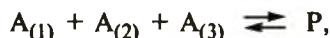
Легко проверить, что для таких систем

$$\Phi = 2 \sum_{i=1}^k \varepsilon_{A_{(1)}, X_i} (\bar{n}_{A_{(1)}} - \bar{n}_{X_i})^2 + \sum_{i,j=1}^{k,k} \varepsilon_{X_i, X_j} (\bar{n}_{X_i} - \bar{n}_{X_j})^2 + \\ + \frac{1}{\bar{n}_{A_{(2)}}} \left[2 \sum_{i,j=1}^{k,m} \varepsilon_{A_{(2)}, X_i, Y_j} (\bar{n}_{A_{(2)}} \bar{n}_{X_i} - \bar{n}_{Y_j})^2 + \right. \\ \left. + \sum_{i,j=1}^{m,m} \varepsilon_{Y_i, Y_j} (\bar{n}_{Y_i} - \bar{n}_{Y_j})^2 + 2 \sum_{j=1}^m \varepsilon_{Y_j, P} (\bar{n}_{Y_j} - \bar{n}_P)^2 \right]. \quad (18.13)$$

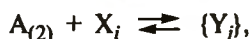
Несложно показать, что уравнения типа (18.13) могут быть распространены на системы с аналогичными взаимодействиями между внешними реагентами и интермедиатами для случаев с произвольным числом как исходных реагентов $A_{(l)} (l = 1, \dots, L)$, так и конечных продуктов.

Покажем справедливость приведенного утверждения.

1. Рассмотрим брутто-реакцию



которая осуществляется через набор последовательных превращений



где, как и ранее, $\{X_i\}$, $\{Y_j\}$ и $\{Z_m\}$ — произвольные совокупности мономолекулярных превращений интермедиатов $X_i (i = 1, \dots, k)$, $Y_j (j = 1, \dots, l)$, $Z_m (m = 1, \dots, n)$.

Соответствующая функция Ляпунова для стационарного состояния в отношении независимых внутренних переменных \bar{n}_{X_i} , \bar{n}_{Y_j} и \bar{n}_{Z_m} запишется в виде

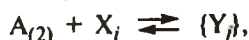
$$\Phi = 2 \sum_{i=1}^k \varepsilon_{A_{(1)}, X_i} (\bar{n}_{A_{(1)}} - \bar{n}_{X_i})^2 + \sum_{i,j=1}^{k,k} \varepsilon_{X_i, X_j} (\bar{n}_{X_i} - \bar{n}_{X_j})^2 + \\ + \frac{1}{\bar{n}_{A_{(2)}}} \left[2 \sum_{i,j=1}^{k,l} \varepsilon_{A_{(2)}, X_i, Y_j} (\bar{n}_{A_{(2)}} \bar{n}_{X_i} - \bar{n}_{Y_j})^2 + \sum_{i,j=1}^{l,l} \varepsilon_{Y_i, Y_j} (\bar{n}_{Y_i} - \bar{n}_{Y_j})^2 \right] + \frac{1}{\bar{n}_{A_{(2)}} \bar{n}_{A_{(3)}}} \times \\ \times \left[2 \sum_{i,j=1}^{l,n} \varepsilon_{A_{(3)}, Y_i, Z_j} (\bar{n}_{A_{(3)}} \bar{n}_{Y_i} - \bar{n}_{Z_j})^2 + \sum_{i,j=1}^{n,n} \varepsilon_{Z_i, Z_j} (\bar{n}_{Z_i} - \bar{n}_{Z_j})^2 + 2 \sum_{i=1}^n \varepsilon_{Z_i, P} (\bar{n}_{Z_i} - \bar{n}_P)^2 \right]. \quad (18.14)$$

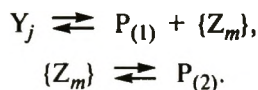
Параметры $\bar{n}_{A_{(l)}}$ и \bar{n}_P рассматриваются здесь как фиксированные внешние переменные.

2. Рассмотрим брутто-реакцию



которая идет через совокупность последовательных превращений





Соответствующая функция Ляпунова записывается в виде

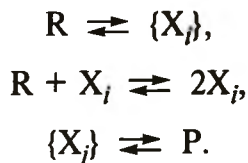
$$\begin{aligned} \Phi = & \frac{1}{\tilde{n}_{P_{(1)}}} \left[2 \sum_{i=1}^k \varepsilon_{A_{(1)}, X_i} (\tilde{n}_{A_{(1)}} - \tilde{n}_{X_i})^2 + \sum_{i,j=1}^{k,k} \varepsilon_{X_i, X_j} (\tilde{n}_{X_i} - \tilde{n}_{X_j})^2 \right] + \\ & + \frac{1}{\tilde{n}_{A_{(2)}} \tilde{n}_{P_{(1)}}} \left[2 \sum_{i,j=1}^{k,l} \varepsilon_{A_{(2)}, X_i, Y_j} (\tilde{n}_{A_{(2)}} \tilde{n}_{X_i} - \tilde{n}_{Y_j})^2 + 2 \sum_{i,j=1}^{l,l} \varepsilon_{Y_i, P_{(1)}} Z_j (\tilde{n}_{Y_i} - \tilde{n}_{P_{(1)}} \tilde{n}_{Z_j})^2 \right] + \\ & + \frac{1}{\tilde{n}_{A_{(2)}}} \left[2 \sum_{i,j=1}^{n,n} \varepsilon_{Z_i, Z_j} (\tilde{n}_{Z_i} - \tilde{n}_{Z_j})^2 + \sum_{i=1}^n \varepsilon_{Z_i, P_{(2)}} (\tilde{n}_{Z_i} - \tilde{n}_{P_{(2)}})^2 \right]. \end{aligned} \quad (18.15)$$

Очевидно, что таким же образом можно найти функции Ляпунова для аналогичных брутто-реакций с линейными по интермедиатам превращениям и произвольным числом исходных реагентов A_i и конечных продуктов P_j .

Существенно, что во всех описанных случаях функционалы Φ являются положительно определенными, что означает устойчивость стационарного состояния для соответствующих брутто-процессов. Для сильнонелинейных кинетических схем условия устойчивости надо рассматривать специально.

Например, положительная определенность функционала Φ действительно является необходимой для устойчивости стационарного состояния соответствующего химического процесса (естественно, в ситуации, когда такие функционалы существуют).

Для демонстрации доказанного утверждения рассмотрим брутто-реакцию $R \rightleftharpoons P$, которая осуществляется через совокупность промежуточных превращений, с автокаталитическими стадиями:



Формально функция, описывающая для данной кинетической схемы возможные стационарные состояния в отношении внутренних переменных \tilde{n}_{X_i} , может быть выражена в виде

$$\Phi = 2 \sum_{i=1}^k \varepsilon_{R, X_i} (\tilde{n}_R - \tilde{n}_{X_i})^2 + \sum_{i,j=1}^{k,k} \varepsilon_{X_i, X_j} (\tilde{n}_{X_i} - \tilde{n}_{X_j})^2 +$$

$$+ 2 \sum_{i=1}^k \varepsilon_{X_p} \left(\tilde{n}_{X_i} - \tilde{n}_P \right)^2 + 4 \sum_{i=1}^k \varepsilon_{RX_p} 2X_i \left(\frac{\tilde{n}_R \tilde{n}_{X_i}^2}{2} - \frac{\tilde{n}_{X_i}^3}{3} \right). \quad (18.16)$$

Действительно, в стационарном состоянии по отношению к X_i имеем

$$J_{X_i} = \frac{dc_{X_i}}{dt} = -\frac{1}{4} \frac{\partial \Phi}{\partial n_{X_i}} = -\varepsilon_{R, X_i} (\tilde{n}_{X_i} - \tilde{n}_R) - \sum_{j=1}^k \varepsilon_{X_p, X_j} (\tilde{n}_{X_i} - \tilde{n}_{X_j}) - \varepsilon_{X_p} (\tilde{n}_{X_i} - \tilde{n}_P) - \varepsilon_{RX_p} 2X_i (\tilde{n}_R \tilde{n}_{X_i} - \tilde{n}_{X_i}^2) = 0.$$

Заметим, однако, что существует принципиальное различие в последнем выражении для Φ по сравнению с выражениями, приведенными ранее, — выражение (18.16) не всегда положительно. Это означает, что стационарное состояние рассматриваемой грунто-реакции уже не обязательно устойчиво. Действительно, ранее, в разд. 18.2, было показано, что автокаталитические реакции при определенных соотношениях концентраций реагентов являются яркими примерами процессов с неустойчивостью стационарного состояния.

Таким образом, для многих типичных химически реакционно-способных систем, которые функционируют вдали от равновесия, можно найти близкие аналоги функционалам Рэля—Онзагера, используемым в линейной неравновесной термодинамике. Важно, что физический смысл положительно определенных функций Ляпунова (18.7), (18.12)—(18.15) и им подобных может быть легко интерпретирован как диссипация энергии в соответствующих электротехнических эквивалентах реакционной системы. Важно также, что стационарные состояния соответствующих реакционно-способных систем обязательно устойчивые, так же как и стационарные состояния любой из динамических систем, функционирующих в области линейной неравновесной термодинамики. Существенно, однако, что в обсуждаемых случаях справедливость такого вывода распространяется и на состояние систем, находящихся сколь угодно далеко от термодинамического равновесия.

Из приведенных выше рассуждений следует: **необходимым условием неустойчивости стационарного состояния химически реакционно-способной системы является наличие как минимум одной элементарной химической реакции, которая осуществляется вдали от парциального термодинамического равновесия (т.е. является кинетически необратимой — см. разд. 18.4.1) и включает интермедиа-**

ты, участвующие в нелинейных по интермедиатам элементарных превращениях.

18.5. Термодинамика и устойчивость нелинейных кинетических систем. Точки бифуркации и возникновение новых диссипативных структур

Проследим взаимосвязь изменения характера устойчивости сильнонелинейной кинетической системы с изменением ее термодинамических свойств при соответствующем изменении некоторых внешних "управляющих" параметров системы. В качестве изменяющегося параметра для химически активной системы целесообразно выбрать значение, например, текущего химического сродства некоторого брутто-процесса или пропорциональные этому сродству величины, которые характеризовали бы удаленность системы от положения равновесия.

Выше было показано, что вблизи термодинамического равновесия в системе невозможны периодические процессы. Следовательно, на фазовых диаграммах устойчивое стационарное состояние в системах, находящихся в области линейной термодинамики, характеризуется особой точкой, для которой эволюция системы при незначительном отклонении из этой точки обязательно приведет систему снова в эту же точку (рис. 17.2 демонстрирует возвращение системы в точку с прежней скоростью диссипации энергии).

Существенно при этом, что в сильно нелинейных системах при фиксированных внешних параметрах возможно существование даже не одного, а сразу нескольких стационарных состояний

Если эволюция нелинейной системы описывается только одним внутренним параметром (например, одним интермедиатом), возможны только устойчивость или неустойчивость системы, но периодические процессы (осцилляции) в ней невозможны. При этом эволюция во время возникшей в системе флуктуации x этого внутреннего параметра X описывается некоторым выражением

$$\frac{dx}{dt} = P(X + x, \alpha),$$

которое вблизи стационарного значения \bar{X} приводит к линейному выражению

$$\frac{dx}{dt} = ax.$$

Здесь a — некоторый эффективный коэффициент, зависящий от значения управляющего параметра α . Очевидно, что величина

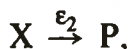
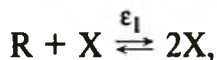
флуктуации растут во времени и, следовательно, система становится неустойчивой при $a > 0$.

18.5.1. Простейшая система с двумя стационарными состояниями, бифуркацией и неустойчивостью стационарного состояния

Рассмотрим кинетически необратимый брутто-процесс



осуществляющийся по нелинейной схеме



где R и P — исходный реагент и конечный продукт, а X — интермедиат-автокатализатор.

Введение кинетической необратимости во второй стадии сразу означает, что эта стадия далека от термодинамического равновесия и поэтому для рассматриваемой системы можно ожидать неустойчивости стационарных состояний. Проверим это.

В стационарном состоянии

$$\frac{dc_X}{dt} = \varepsilon_1(\tilde{n}_R \tilde{n}_X - \tilde{n}_X^2) - \varepsilon_2 \tilde{n}_X.$$

Следовательно, стационарному состоянию отвечают два решения:

$$(1) \tilde{n}_X = 0,$$

$$(2) \tilde{n}_X = \tilde{n}_R - \varepsilon_1/\varepsilon_2.$$

Очевидно, что физическим смыслом обладают только решения \tilde{n}_X с неотрицательным значением.

Таким образом, при $\tilde{n}_R < \tilde{n}_{кр} = \varepsilon_2/\varepsilon_1$ существует только одно действительное решение: $\tilde{n}_X = 0$. Однако при $\tilde{n}_R > \tilde{n}_{кр} = \varepsilon_2/\varepsilon_1$ возможны сразу два действительных решения: $\tilde{n}_{X(1)} = 0$ и $\tilde{n}_{X(2)} = \tilde{n}_R - \tilde{n}_{кр} > 0$.

Управляющим параметром в рассматриваемой системе может быть термодинамический напор (концентрация) \tilde{n}_R исходного реагента.

Точку $\tilde{n}_{кр} = \varepsilon_2/\varepsilon_1$ называют при этом *точкой бифуркации* (раздвоения) решений.

Покажем, что в условиях существования двух решений (т. е. при $\tilde{n}_R > \tilde{n}_{кр}$) решение $\tilde{n}_X = 0$ является неустойчивым;

$$P = \sum_i v_i A_i = v_1 A_2 + v_2 A_2 = \varepsilon_1 (\tilde{n}_R \tilde{n}_X - \tilde{n}_X^2) (\ln \tilde{n}_R - \ln \tilde{n}_X) + \varepsilon_2 \tilde{n}_X (\ln \tilde{n}_X - \ln \tilde{n}_P).$$

При $\tilde{n}_X = 0$ в стационарном состоянии $P_1 = 0$.

При $\tilde{n}_X = \tilde{n}_R - \varepsilon_2/\varepsilon_1 > 0$ в стационарном состоянии $P_1 = 0$, но $P_2 > 0$.

Найдем флуктуацию скорости диссипации энергии при флуктуации \tilde{n}_X из стационарного значения;

$$\begin{aligned} \delta P &= \sum_i \delta v_i \cdot \delta A_i = \delta v_1 \cdot \delta A_1 + \delta v_2 \cdot \delta A_2 = \varepsilon_1 (\tilde{n}_R \delta \tilde{n}_X - \\ &- 2\tilde{n}_X \cdot \delta \tilde{n}_X) (-\delta \ln \tilde{n}_X) + \varepsilon_2 \cdot \delta \tilde{n}_X \cdot \delta \ln \tilde{n}_X = [-\varepsilon_1 (\tilde{n}_R - 2\tilde{n}_X) + \\ &+ \varepsilon_2] (\delta \tilde{n}_X \cdot \delta \ln \tilde{n}_X) = [\varepsilon_1 (\tilde{n}_R - 2\tilde{n}_X) + \varepsilon_2] \frac{(\delta \tilde{n}_X)^2}{\tilde{n}_X}. \end{aligned}$$

(1) Для стационарного решения $\tilde{n}_X = 0$

$$\delta P = (-\varepsilon_1 \tilde{n}_R + \varepsilon_2) (\delta \tilde{n}_X \cdot \delta \ln \tilde{n}_X).$$

Таким образом, при $\tilde{n}_R < \varepsilon_2/\varepsilon_1$ $\delta P > 0$ и рассматриваемое стационарное решение устойчиво. Однако при $\tilde{n}_R > \varepsilon_2/\varepsilon_1$ $\delta P < 0$, т. е. в этой ситуации рассматриваемое стационарное состояние неустойчиво.

(2) Для стационарного решения $\tilde{n}_X = \tilde{n}_R - \varepsilon_2/\varepsilon_1$ при $\tilde{n}_R > \varepsilon_2/\varepsilon_1$

$$\begin{aligned} \delta P &= [-\varepsilon_1 (-\tilde{n}_R + \varepsilon_2/\varepsilon_1) + \varepsilon_2] (\delta \tilde{n}_X \cdot \delta \ln \tilde{n}_X) = \\ &= (\varepsilon_1 \tilde{n}_R - \varepsilon_2) (\delta \tilde{n}_X \cdot \delta \ln \tilde{n}_X) > 0. \end{aligned}$$

Следовательно, рассматриваемое состояние устойчивое в области своего существования.

Существенно, что неустойчивость стационарного состояния возникла вследствие предположения о необратимости реакции получения конечного продукта P.

Вывод о наличии бифуркации в автокаталитических системах приводит, в частности, к выводу о возможности существования естественного отбора даже в абиогенных автокаталитических системах.

Действительно, пусть существует сразу несколько популяций автокатализаторов X_j , получаемых из одной и той же "пищи" R. При уменьшении значения \tilde{n}_R начинается полное "вымирание" всех автокатализаторов с наибольшими значениями $\tilde{n}_{\text{кpi}} = \varepsilon_{2i}/\varepsilon_{1i} < \tilde{n}_R$. При увеличении количества "пищи" (т. е. при росте \tilde{n}_R) вымершие популяции не восстанавливаются, поскольку нет "затравок" для ге-

нерации этих автокатализаторов (хотя бы в виде одной их молекулы). Однако если возможна мутация автокатализаторов с уменьшением критического параметра \tilde{n}_{kpi} , то при увеличении \tilde{n}_R популяция этого автокатализатора начнет расти.

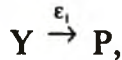
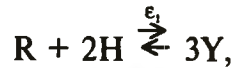
18.5.2. Простейшая система с более чем двумя стационарными состояниями

Возможность существования более двух стационарных состояний следует из рассмотрения простейшей кинетической системы (Шлегеля).

Рассмотрим брутто-процесс



осуществляющийся по нелинейной схеме



где Y — реакционный интермедиат-автокатализатор.

В стационарном по автокатализатору состоянии

$$\frac{dc_Y}{dt} = \varepsilon_1(\tilde{n}_R \tilde{n}_Y^2 - \tilde{n}_Y^3) - \varepsilon_2 \tilde{n}_Y = 0,$$

т. е.

$$\tilde{n}_Y^3 - \tilde{n}_R \tilde{n}_Y^2 + \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \tilde{n}_Y = 0.$$

Это уравнение имеет три решения:

$$(1) \tilde{n}_{Y(1)} = 0,$$

$$(2, 3) \tilde{n}_{Y(2,3)} = \frac{\tilde{n}_R}{2} \pm \sqrt{\frac{\tilde{n}_R^2}{2} - \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}}.$$

Очевидно, что физическим смыслом обладают только действительные и неотрицательные решения.

В случае $\tilde{n}_R^2 < 2\varepsilon_2/\varepsilon_1$ такое решение только одно: $\tilde{n}_{Y(1)} = 0$.

В случае $\tilde{n}_R^2 > 2\varepsilon_2/\varepsilon_1$ действительных и неотрицательных *решений три*, т. е. система обладает сразу *тремя* стационарными состояниями

Анализируя устойчивость этих стационарных состояний, несложно показать, что в первом случае единственное решение $\tilde{n}_Y = 0$ является устойчивым, в то время как во втором случае устойчивыми

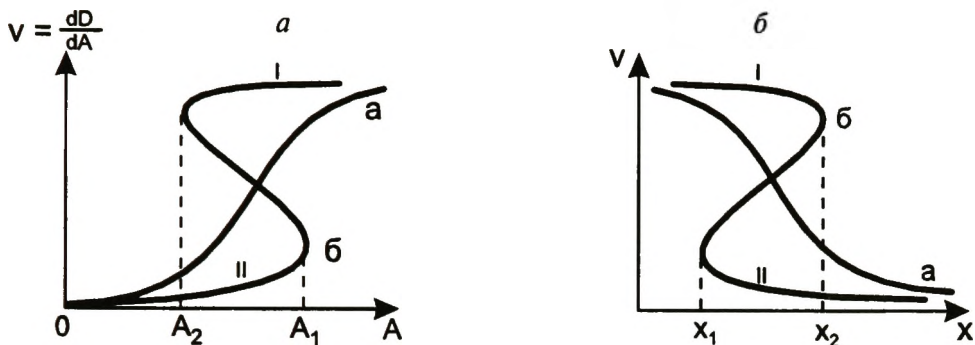


Рис. 18.1. Пример системы с S-образными характеристиками, способной к “триггерному” переключению в координатах $v - A$ (а) и $v - X$ (б). Кривые а и б построены при пробегании параметром x всей области возможных значений и соответствуют разным значениям управляющего параметра α

оказываются решения $\tilde{n}_{Y(1)} = 0$ и $\tilde{n}_{Y(2,3)} = \frac{\tilde{n}_R}{2} + \sqrt{\frac{\tilde{n}_R^2}{2} - \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}}$, в то время как решение $\tilde{n}_{Y(2,3)} = \frac{\tilde{n}_R}{2} - \sqrt{\frac{\tilde{n}_R^2}{2} - \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}}$ неустойчиво.

Аналогичным образом можно проанализировать и поведение химически реакционноспособных систем, которые описываются кинетическим потенциалом D (см. выше) с S-образными характеристиками по некоторому параметру x , например средству A брутто-реакции (рис. 18.1). Такие системы, как и в приведенном выше примере, могут обладать двумя устойчивыми стационарными состояниями и способны к скачкообразным переходам между этими состояниями при изменении управляющего параметра α вследствие скачкообразного изменения потенциальной функции $d_x P = dD$. Иногда говорят, что такие системы обладают триггерными свойствами (т. е. свойствами переключателя).

Действительно, если в этих системах имеется только одна независимая переменная, применение эволюционного критерия $d_x P < 0$ возможно в форме полного дифференциала (18.6):

$$dD = d_x P = v dA,$$

где $v = dD/dA$ — скорость брутто-процесса; A — его средство.

Оба этих параметра могут быть связаны некой общей переменной x , например концентрацией промежуточного реагента-интермедиата (см. разд. 18.2). Пусть скорости изменения параметра x в системе соответствует исходное дифференциальное уравнение общего вида

$$v_x = dc_x/dt = v_x(x, A, \alpha), \quad (18.20)$$

где α — управляющий параметр.

Стационарные значения $\bar{x} = \bar{x}(A, \alpha)$ находят из уравнения

$$v_x(c, A, \alpha) = 0.$$

В случае, если при заданном значении α стационарная скорость брутто-процесса во все области изменения параметра \bar{x} оказывается *симбатной* параметру A (кривая а на рис. 18.1), значение $d_x P$ оказывается положительным. Это означает устойчивый характер рассматриваемого состояния для всех \bar{x} .

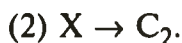
В то же время возможна ситуация, когда при увеличении параметра α на определенном отрезке значений \bar{x} стационарное значение v перестает быть симбатным значению A (частей кривой б между точками A_1 и A_2 на рис. 18.1). Если при этом точке A_1 соответствует значение \bar{x}_1 , а точке A_2 — значение \bar{x}_2 , то на интервале \bar{x} от \bar{x}_1 до \bar{x}_2 при v , находящемся на *антибатном* участке кривой б, система перестает быть устойчивой, в то время как при $\bar{x} < \bar{x}_1$ и $\bar{x} > \bar{x}_2$, т.е. для верхней и нижней части кривой б рис. 18.1 устойчивый характер стационарного состояния сохранится. Это означает, что при значениях сродства брутто-процесса $A_2 < A < A_1$ система имеет множественность устойчивых стационарных состояний (в данном конкретном случае их два).

Для кривой б на рис. 18.1 в точках A_1 и A_2 значение производной dv/dA обращается в бесконечность. Следовательно, при гладкой зависимости $\bar{x} = \bar{x}(A, \alpha)$ в бесконечность должна обращаться и производная dv/dA в точках \bar{x}_1 и \bar{x}_2 .

Изменения x происходят в открытой системе. Поэтому в правой части (18.20) должны существовать члены, описывающие приток исходного реагента C_1 из внешней среды (реакция 1)



и отток конечного продукта превращения C_2 во внешнюю среду (реакция 2)



Во многих случаях общая скорость процесса может быть определена как разность скоростей притока v_1 и оттока v_2 упомянутых реагентов:

$$v = v(x, \alpha) = v_1(x, \alpha) - v_2(x, \alpha).$$

Если во внешней среде концентрация c_1 исходного вещества и концентрация c_2 конечного продукта превращения, выходящего из системы, остаются постоянными, то средство химических реакций обмена с внешней средой выразится в виде

$$A_1 = -\Delta G_1^\circ + RT \ln(c_1 / x)$$

для поступления исходного реагента со скоростью $v_1(x, \alpha)$ и

$$A_2 = -\Delta G_2^\circ + RT \ln(x / c_2)$$

для оттока продукта реакции со скоростью $v_2(x, \alpha)$.

Для величин dA_1 и dA_2 имеем

$$dA_1 = -RT(1/x)dx; \quad dA_2 = RT(1/x)dx.$$

Тогда общее изменение кинетического потенциала dD примет вид

$$dD = v_1(x, \alpha)dA_1 - v_2(x, \alpha)dA_2,$$

а с учетом соотношений для dA_i

$$dD = -RT(1/x)v_1(x, \alpha)dx + RT(1/x)v_2(x, \alpha)dx = -RT(1/x)v(x, \alpha)dx,$$

и

$$dD/dx = -RTv(x, \alpha)/x.$$

При этом вторая производная d^2D/dx^2 в некоторой стационарной точке $\bar{x} = \bar{x}(\alpha)$

$$\frac{d^2D}{dx^2} = -RT \left[\frac{dv(x, \alpha)}{dx} / x - v(x, \alpha) / x^2 \right]_{\bar{x}(\alpha)}. \quad (18.21)$$

Так как в точке $\bar{x}(\alpha)$ в связи с условием стационарности $v(\bar{x}, \alpha) = 0$, а $x(\alpha) > 0$ по смыслу задачи, то знак второй производной d^2D/dx^2 противоположен знаку производной $dv(x, \alpha)/dx$ в стационарной точке $\bar{x}(\alpha)$.

Согласно эволюционному термодинамическому критерию (18.5) в стационарном состоянии потенциальная функция $D(x)$ принимает минимальное значение, при этом ее вторая производная положительна в устойчивом стационарном состоянии. Поэтому если знак первой производной правой части (18.21) в стационарной точке *отрицателен*, то это означает *устойчивый* характер стац-

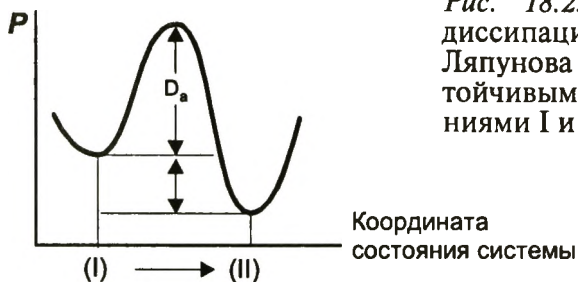


Рис. 18.2. Изменение функционала диссипации энергии P (или функции Ляпунова Φ) при переходе между устойчивыми стационарными состояниями I и II на кривой б (см. рис. 18.1)

онарного состояния. Такая устойчивость будет свойственна любой точке кривой а на рис. 18.1, а также для верхней (при $x < x_2$) и нижней (при $x > x_1$) ветвей кривой б на рис. 18.1. Наоборот, в неустойчивых стационарных состояниях типа седла потенциал D в точке $\bar{x}(\alpha)$ принимает минимальное значение, но его вторая производная отрицательна, поскольку знак первой производной $dv(x, \alpha)/dx$ в этой точке *положителен*. Этому соответствует центральная часть ($x_1 < x < x_2$) кривой б на рис. 18.1.

Во всех точках верхней и нижней ветвей S-образной кривой б значения производных правых частей соответствующих дифференциальных уравнений отрицательны, а для промежуточного участка положительны. Таким образом, термодинамические критерии устойчивости стационарного состояния совпадают с соответствующими математическими признаками. При этом значению управляющего параметра α , которому соответствует кривая а на рис. 18.1, отвечает только одно устойчивое стационарное состояние, а значению α , описывающему кривую б, — два (I — верхняя и II — нижняя ветви кривой б). Очевидно, что можно найти и бифуркационное значение параметра α^* . Это значение соответствует ситуации, при которой последовательная трансформация S-образной кривой $v(A, \alpha)$ из вида а в б впервые приводит к $dv(\bar{x}, \alpha^*)/dA \rightarrow \infty$ или $dv(\bar{x}, \alpha^*)/dx \rightarrow \infty$.

С термодинамической точки зрения значение функционала диссипации энергии P (или положительно определенной функции Ляпунова Φ) в устойчивых стационарных точках имеет локальные минимумы, а скачкообразные самопроизвольные переходы в системе между устойчивыми стационарными состояниями возможны в том случае, когда два состояния обладают одинаковыми входными параметрами, например обеспечивающим процесс и задаваемым извне общим сродством A . Можно считать поэтому, что данные переходы связаны с преодолением некоторого “потенциального” барьера, как схематически показано на рис. 18.2.

Ясно, что система не сможет самопроизвольно выйти из “локально” устойчивого стационарного состояния до тех пор, пока на нее не будет оказано внешнее воздействие в виде концентрированного подвода к системе (или отвода от системы) некоторой *мощности*, превышающей значение D_a . Очевидно также, что для того, чтобы тепловое движение вещества не смогло привести к такому же следствию, необходимо выполнение условия $D_a \gg RTv$, где v — стационарная скорость процесса.

18.5.3. Устойчивость кинетических схем по Ляпунову

Рассмотрим алгоритм анализа кинетических систем на устойчивость в более общем случае. Пусть система включает два внутренних параметра x и y , эволюция которых описывается системой дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} dx/dt &= P(\bar{x} + x, \bar{y} + y, \alpha), \\ dy/dt &= Q(\bar{x} + x, \bar{y} + y, \alpha), \end{aligned} \tag{18.17}$$

где \bar{x} и \bar{y} — координаты исходного равновесного или стационарного положения системы; α — некоторый (для определенности положительный) “управляющий” параметр (например, сродство, температура, общее давление и др.), характеризующий удаленность точки (\bar{x}, \bar{y}) от положения равновесия.

Эволюцию данной модели (**фазовые траектории**) вблизи стационарного состояния при выводе системы из этого состояния можно найти, линеаризуя уравнение (18.17) по малым параметрам x и y в систему *характеристических уравнений*:

$$\begin{aligned} dx/dt &= ax + bx, \\ dy/dt &= cx + dy, \end{aligned}$$

где $a = \partial P/\partial x|_{\bar{x}, \bar{y}}$, $b = \partial P/\partial y|_{\bar{x}, \bar{y}}$, $c = \partial Q/\partial x|_{\bar{x}, \bar{y}}$, $d = \partial Q/\partial y|_{\bar{x}, \bar{y}}$.

Управляющий параметр α влияет на значение параметров a , b , c и d и может менять их.

Общее решение этой системы уравнений можно записать в виде

$$\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \end{pmatrix} e^{\lambda_1 t} + \begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \end{pmatrix} e^{\lambda_2 t},$$

Здесь (x_i, y_i) — собственные векторы для данной системы уравнений; λ_1 и λ_2 — характеристические числа, которые определяются

решением “векового” уравнения $\begin{vmatrix} a - \lambda & b \\ c & d - \lambda \end{vmatrix} = 0$:

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2}[(a+d) \pm \sqrt{(a+d)^2 - 4(ad-bc)}] \equiv \frac{1}{2}[-\gamma \pm \sqrt{\gamma^2 - 4\Delta}],$$

где $\gamma = -(a+d)$, $\Delta = ad - bc$.

Устойчивые решения характеризуются возвращением решения в исходную стационарную точку с течением времени. Типы устойчивости решения зависят от знака величины характеристических чисел и рассмотрены на диаграмме рис. 18.3, изображенной в координатах γ, Δ (λ_r — действительная часть; λ_i — мнимая часть характеристического числа). На диаграмме помечены пять областей I—V, в которых сохраняется конкретный тип устойчивости.

Устойчивые точки характеризуются отрицательной действительной частью чисел λ ($\lambda_r < 0$) и располагаются в областях I и II ($\gamma > 0, \Delta > 0$), которые разделены кривой $\gamma^2/4 = \Delta$. Для точек в области I, кроме того, $\gamma^2 - 4\Delta > 0$ и, следовательно, $\lambda_i = 0$. Поэтому при небольшом начальном отклонении от исходной точки система неизбежно вернется (проэволюционирует) в эту же точку по кривым, схематически помеченным на рис. 18.3. По определению, предложенному А.М. Ляпуновым, область I соответствует **устой-**

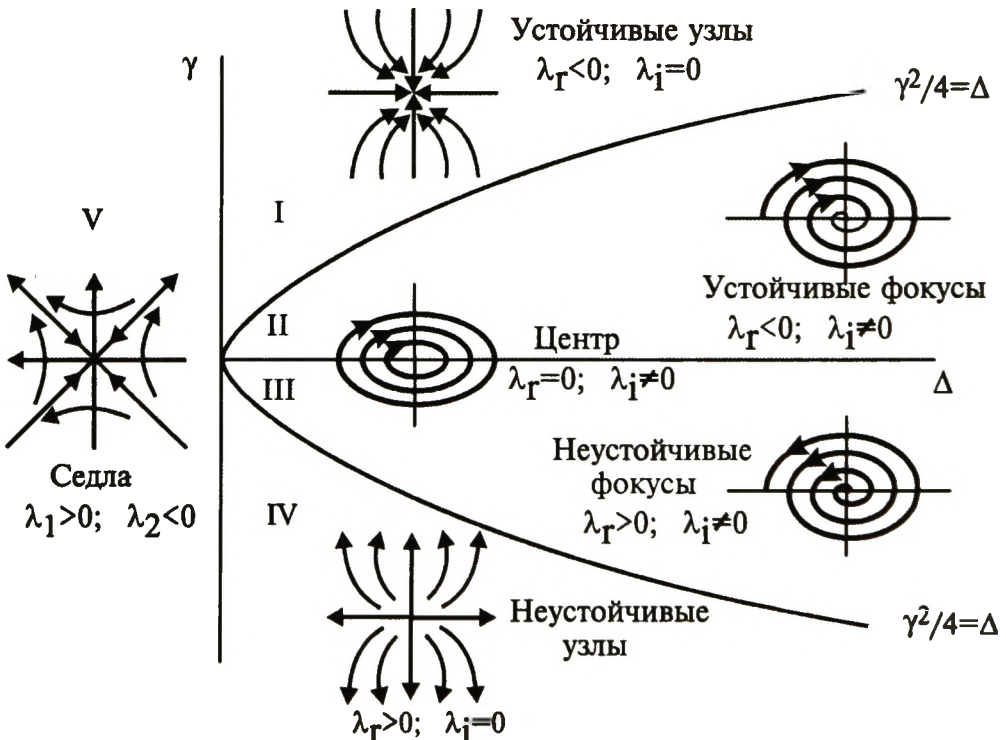


Рис. 18.3. Диаграмма разных типов устойчивости особых точек системы линейных дифференциальных уравнений $dx/dt = ax + by$; $dy/dt = cx + dy$ (по Ляпунову)

чивым узлам. В области II $\gamma^2/4 < \Delta$, поэтому $\lambda_i \neq 0$. Эта область соответствует **устойчивым фокусам**, поскольку эволюция системы в исходную точку описывается спиральной кривой.

Неустойчивые фокусы и неустойчивые узлы расположены соответственно в областях III и IV ($\lambda_r > 0$) и также разделены кривой $\gamma^2/4 = \Delta$. На оси $\gamma = 0$ расположены точки типа “**центр**”, для которых $\lambda_r = 0$, $\lambda_i \neq 0$ и $\lambda_{1,2} = \pm i\lambda$.

Область V соответствует особым точкам типа “**седло**”. Здесь $\lambda_i = 0$, а λ_r имеют разные знаки ($\lambda_1 > 0$, $\lambda_2 < 0$).

Положение точки устойчивого термодинамического равновесия системы всегда находится в области I. Изменение параметра α соответствующим образом приводит к изменению коэффициентов характеристического уравнения, описывающего поведение системы после ее вывода из равновесия, и, следовательно, величин λ_1 и λ_2 . В свою очередь это может привести не только к изменению координат особой точки “**устойчивый узел**”, но и к **изменению самого типа** устойчивости стационарного состояния, если при этом система покинет область I устойчивых узлов.

Сходный анализ можно провести и для систем, характеризующихся более чем двумя независимыми переменными. При этом используется аналогичная классификация устойчивости точек фазовой диаграммы исходя из значения характеристических решений соответствующего векового уравнения. Устойчивые и “**притягивающие**” к себе состояния динамической системы в последнее время нередко принято называть **аттракторами**.

Переходы между областями I—V устойчивости особых точек можно соотнести с изменением параметра α . Это удобно сделать с помощью диаграммы, на которой по оси ординат отложены значения координат стационарной точки x , а по оси абсцисс — значения параметра α , отражающего степень удаления системы от исходного равновесия (рис. 18.4).

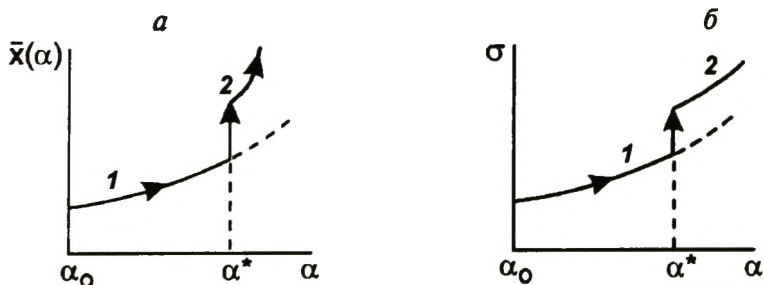


Рис. 18.4. Зависимость стационарного значения параметра \bar{x} (например, концентрации или термодинамического напора некоторого промежуточного компонента) (а) и соответствующего изменения скорости производства энтропии (б) от “управляющего” параметра α при отклонении от точки $x(\alpha_0)$ исходного равновесия и при переходе точки бифуркации α^* : 1 — “термодинамическая” ветвь; 2 — “нетермодинамическая” ветвь

Пусть при удалении от равновесия α увеличивается. Допустим, что исходно $\alpha = \alpha_0$ соответствует термодинамическому равновесию, т.е. точке “устойчивый узел” системы (18.17) (область I на рис. 18.3). При увеличении α мы проходим по некой ветви стационарных состояний $\bar{x} = \bar{x}(\alpha)$. Эта ветвь состояний будет устойчивой, т.е. включать устойчивые стационарные точки до тех пор (участок 1 кривой), пока α не достигнет **бифуркационного (бифуркация — раздвоение) значения α^*** . При $\alpha = \alpha^*$ система теряет устойчивость (например, за счет того, что функционал Ляпунова перестает быть положительно определенным). На рис. 18.3 при непрерывном изменении характеристических параметров это означает переход системы из области I устойчивых узлов в одну из неустойчивых областей II или V. При дальнейшем увеличении α движение пойдет вдоль неустойчивой ветви [участок 2 кривой $\bar{x}(\alpha)$ на рис. 18.4], где также возможны переходы между областями неустойчивости. Основным критический момент в изменении свойства системы достигается, таким образом, при бифуркационном значении $\alpha = \alpha^*$, когда система теряет устойчивость. Существенно, что скорость диссипации энергии при переходе в новое устойчивое состояние также скачкообразно изменяется (рис. 18.4, б); обычно при переходе на нетермодинамическую ветвь решения значение P увеличивается.

С позиций термодинамики стационарные состояния, расположенные на участке 1 кривой рис. 18.4, при малых отклонениях α от α_0 устойчивы в силу теоремы о минимуме скорости производства энтропии в таких состояниях. При дальнейшем удалении от точки равновесия $\alpha = \alpha_0$ мы можем выйти за пределы применимости линейной термодинамики, оставаясь тем не менее еще на “термодинамической” ветви, описываемой, например, “функционалом стационарного состояния” типа положительно определенной функции Ляпунова (см. разд. 18.4.2). При этом для термодинамического анализа устойчивости состояния необходимо использовать критерий устойчивости стационарных состояний (18.1) по положительному характеру избыточной диссипации энергии δP . Согласно этому критерию все состояния на термодинамическом участке 1 кривой $\bar{x}(\alpha)$ до точки бифуркации α^* ($\alpha_0 < \alpha < \alpha^*$) устойчивы:

$$\delta P > 0. \quad (18.18)$$

Потеря устойчивости и переход на так называемую нетермодинамическую (т.е. описываемую уже детерминистическими кинетическими или иными динамическими уравнениями) ветвь происходит при $\alpha = \alpha^*$, если при $\alpha > \alpha^*$ избыточная диссипация энергии для “термодинамической” становится отрицательной:

$$\delta P < 0. \quad (18.19)$$

Бифуркационная точка $\alpha = \alpha^*$ соответствует термодинамическому порогу появления неустойчивостей. В этой точке система находится на границе устойчивости, а величина избыточной диссипации энергии обращается в нуль:

$$\delta P = 0.$$

На нетермодинамической ветви в области неустойчивых стационарных состояний свойства системы зависят от конкретного вида дифференциальных уравнений, описывающих ее поведение при значениях параметров за точкой бифуркации. Например, система может вести себя как “химическая машина” с четко детерминированным начальными условиями поведением, однако это поведение может соответствовать и “хаосу”, при котором малейшие флуктуации вызывают сильные и нерегулярные изменения состояния системы.

Возникающая неустойчивость обязана своим появлением и развитием термодинамической флуктуации (18.19). Такая флуктуация может оказаться причиной распада системы (см., например, область V неустойчивых седел на рис. 18.3). Однако возможны случаи, когда появление неустойчивости приводит к возникновению нового состояния системы, которое стабилизируется во времени и пространстве. Примером этого может служить образование предельного (ограниченного) цикла в системе, обладающей особой точкой типа “неустойчивый фокус”. Устойчивость такого цикла и означает существование стабилизированного во времени циклического типа изменения термодинамических параметров (например, концентрации реагентов), причем поддержание такого цикла достигается за счет непрерывного обмена с окружающей средой энергией и веществом.

Изменения свойств состояния системы при переходе через точку бифуркации происходят скачкообразно, и их называют иногда **кинетическими фазовыми переходами**.

При изменении параметра α для системы с двумя независимыми переменными, исходно находившейся в области I устойчивых узлов (см. рис. 18.3), возможны два типа переходов: 1) с потерей устойчивости при переходе в область седел V, когда на границе устойчивости один из действительных корней обращается в нуль; 2) с возникновением осцилляций при переходе в область устойчивых фокусов II, где корни становятся комплексно сопряженными числами. Ясно, что переход I→V с потерей общей устойчивости $\lambda_2 < 0$, $\lambda_1 > 0$ должен сопровождаться и нарушением термодинамической устойчивости стационарных состояний. Он может произойти за точкой бифуркации $\alpha = \alpha^*$ и сопряжен с переходом системы на нетермодинамическую ветвь. Наоборот, переход I→II не приводит к потере устойчивости стационарных состояний, но сопряжен с нарушением условия монотонности (апериодичности) релаксационных процессов приближения систе-

мы к стационарному положению. Следовательно, при увеличении α переходы с нарушением условия аperiodичности могут происходить при $\alpha < \alpha^*$ до достижения точки бифуркации α^* , т.е. совершаться на термодинамической ветви без нарушения критерия устойчивости (18.18). При дальнейшем увеличении α возможны потеря устойчивости в точке α^* и переход в область III неустойчивых фокусов.

Таким образом, при увеличении α может нарушаться либо условие аperiodичности при сохранении общей стабильности, либо, наоборот, условие устойчивости стационарного состояния с переходом системы на нетермодинамическую ветвь.

В реальных системах, особенно гетерогенно-каталитических и биологических, реагенты нередко распределены в пространстве неоднородно, что приводит к диффузии вещества. В результате может возникнуть новая *диссипативная структура* с пространственно неоднородным распределением концентраций различных химически реакционноспособных компонентов вследствие взаимодействия процесса диффузии, стремящейся привести состав системы к однородности, и локальных изменений концентраций за счет химических реакций. Возникновению такой диссипативной структуры также предшествуют нарушение условий термодинамической устойчивости вдали от равновесия в точке бифуркации α^* и переход в неустойчивое состояние на нетермодинамическую ветвь.

18.6. Диссипативные структуры

18.6.1. Пространственные диссипативные структуры. Ячейки Бенара

Простейшим примером пространственных диссипативных структур являются **ячейки Бенара**, описанные этим исследователем еще в 1900 г.

Если горизонтальный слой жидкости сильно подогреть снизу, то между нижней и верхней поверхностями возникает разность температур $\Delta T = T_1 - T_2 > 0$ (рис. 18.5, а). При малой разности температур ΔT , ниже некоторого критического значения $\Delta T_{кр}$, подводимое снизу тепло распространяется вверх путем теплопроводности и жидкость остается неподвижной. При разности температур выше критической $\Delta T > \Delta T_{кр}$ в жидкости начинается конвекция:

Рис. 18.5. Ячейки Бенара в плоском сосуде:

а — возникновение ячеек в результате конвекции подогреваемой жидкости; б — вид сверху

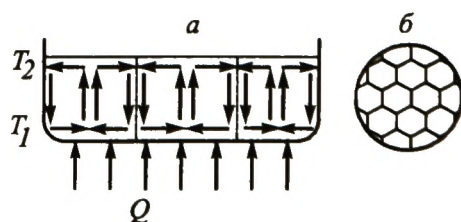




Рис. 18.6. Зависимость общего потока теплоты J_Q , передаваемого вертикально в системе, изображенной на рис. 18.5, от разности температур ΔT нижнего и верхнего слоев жидкости

холодная жидкость опускается вниз, а нагретая поднимается вверх. Распределение этих двух противоположно направленных потоков оказывается самоорганизованным (рис. 18.5,а), в результате чего возникает система правильных шестиугольных ячеек (рис. 18.5,б).

По краям каждой такой ячейки жидкость опускается вниз, а в центре поднимается вверх. Качественная зависимость полного теплового потока J_Q в единицу времени от нижней поверхности к верхней от разности температур ΔT изображена на рис. 18.6. При $\Delta T > \Delta T_{кр}$ состояние неподвижной теплопроводящей жидкости становится неустойчивым (пунктирная линия на рис. 18.6), и вместо него наступает новый устойчивый режим в виде конвекционных ячеек Бенара. Обусловлено это тем, что при большой разности температур покоящаяся жидкость уже не обеспечивает перенос возросшего количества теплоты, поэтому вынужденно устанавливается новый конвекционный режим, обеспечивающий необходимый перенос теплоты в результате упорядоченного движения жидкости.

Очевидно, что этот перенос теплоты является здесь *сопрягающим* процессом по отношению к установлению *сопряженного* конвективного процесса. При этом роль управляющего параметра α здесь играет разность температур ΔT ; точка $\Delta T_{кр}$ соответствует точке бифуркации.

При переходе от докритического к надкритическому режиму спонтанно меняется симметрия системы, что аналогично термодинамическим фазовым переходам. Именно поэтому переходы с образованием пространственных диссипативных структур в неравновесных системах называют **кинетическими фазовыми переходами**.

Диссипативные структуры возникают лишь в сильнонеравновесных многочастичных системах, состояние которых описывается нелинейными уравнениями для макроскопических величин. Для описания возникновения ячеек Бенара в жидкости используют нелинейные дифференциальные уравнения гидродинамики с анализом неустойчивости решений этих уравнений по Ляпунову. Исследования показывают, что при $\Delta T \geq \Delta T_{кр}$ состояние системы, исходно

соответствующее покоящейся жидкости с обычным режимом теплопередачи, становится неустойчивым, и жидкость переходит в новый устойчивый конвекционный режим.

Другим классическим примером пространственных диссипативных структур является так называемая решетка вакансионных пор, экспериментально обнаруженная Дж. Эвансом в 1970 г. при исследовании микроструктуры молибдена, облученного ионами азота. Известно, что облучение металла некоторыми частицами (нейтронами, быстрыми ионами) приводит к образованию в кристаллической решетке точечных дефектов — вакансий и межузельных атомов. При повышении температуры эти вакансии, перемещаясь в кристалле, образуют сложные кластеры дефектов в виде сферических вакансионных пор и плоских дислокационных петель. Обычно такие кластеры создают пространственно однородную систему. Однако при определенных условиях облучения вакансионные поры располагаются упорядоченно в виде правильных “сверхрешеток”, тип которых совпадает с типом кристаллической решетки металла, с периодом, в сотни раз превышающим период этой решетки. Образование таких упорядоченных структур из вакансионных пор вызвано нелинейным динамическим взаимодействием точечных дефектов с мелкими вакансионными кластерами и диффузионным взаимодействием между порами.

Сходное пространственное структурирование наблюдают в запыленной плазме, когда сильно ионизированные твердые наночастицы образуют устойчивую и “висящую” в пространстве объемную решетку типа кристаллической.

Полагают, что к числу пространственных диссипативных структур принадлежат также рукава спиральных галактик и кольца Сатурна и других больших планет Солнечной системы. На ранних стадиях формирования солнечной системы из таких рукавов исходного газо-пылевого облака сконденсировались планеты, в том числе Земля. Образование таких структур (более 90 колец у Сатурна, различаемых современной аппаратурой) обусловлено гравитационной неравновесностью состояния вращающегося вокруг массивного тела дисперсного вещества и притяжением последнего к этому телу при наличии взаимодействия отдельных частиц вещества между собой.

Для высокоорганизованных биологических систем типичный пример временной диссипативной структуры представляет биение сердца.

Образование диссипативных структур в последние годы многократно наблюдалось и в химии (осциллирующие реакции), особенно в катализе при исследовании катализаторов методами *in situ*, позволяющими наблюдать за катализаторами непосредственно в ходе реакции. Типичными и легко распознаваемыми примерами

этих структур, свойственными только неравновесным процессам, здесь являются временные и пространственно-временные диссипативные структуры, такие как изотермические осцилляции скорости каталитической реакции и образование химических волн. Оба типа структур наблюдаются как для гетерогенных, так и для гомогенных каталитических систем. Чисто пространственные диссипативные структуры в катализе известны пока меньше в связи с трудностями их экспериментального обнаружения на фоне “равновесной” реконструкции поверхности катализатора под действием реакционной среды.

18.6.2. Неравновесное состояние функционирующего катализатора

Явление катализа основано на возможности возникновения промежуточных взаимодействий активного вещества катализатора с реагентами катализируемой реакции. Вследствие этого состояние активного вещества катализатора неизбежно контролируется взаимодействиями с реакционной средой и претерпевает поэтому определенные изменения. Для гетерогенных катализаторов эти изменения обычно называют реконструкцией поверхности катализатора. В случае достаточно интенсивных воздействий реакционной среды такая реконструкция может быть очень значительной. Например, гладкая поверхность благородных металлов под воздействием больших давлений СО может “фасетироваться”, образуя достаточно регулярную поверхностную шероховатость надмолекулярного размера. Для медьсодержащих оксидных катализаторов в присутствии водорода известны случаи обратимой миграции ионов меди из объема оксидной фазы с образованием металлических наночастиц меди на поверхности и т.д.

Явление неизбежной адаптации катализатора к реакционной среде было сформулировано Г.К. Боресковым в виде особого правила, согласно которому в стационарных условиях удельная каталитическая активность гетерогенного катализатора (т.е. скорость каталитической реакции, отнесенная к единице доступной поверхности каталитически активной фазы) является для заданных температуры и состава реакционной среды величиной примерно постоянной и зависящей только от химического состава активной фазы.

Существенно, что обычно катализатор функционирует при больших значениях сродства ($|A| > RT$) для катализируемого брутто-процесса, т.е. *вдали* от термодинамического равновесия. Поэтому ниже будут обсуждены некоторые явления — следствия не *равновесной реконструкции катализатора*, к числу которых относятся приведенные выше примеры фасетирования поверхности и миграции ионов меди, а *сопряженности процессов* с участием вещества катализатора и сопрягающей катализируемой реакции.

Наиболее ярко неравновесная реконструкция катализатора проявляется при неустойчивости стационарных состояний катализатора вдали от термодинамического равновесия и приводит, как было указано выше, к легко распознаваемым явлениям типа осцилляции скорости химических реакций и возникновения химических волн.

Однако и в условиях существенной удаленности от термодинамического равновесия стационарное состояние катализатора может быть устойчиво, что является, например, следствием существования положительно определенной функции Ляпунова Φ , описывающей поведение этой системы (см. разд. 18.4). В частности, *всегда устойчивыми* являются стационарные состояния каталитических систем с произвольным набором мономолекулярных превращений каталитических интермедиатов — промежуточных комплексов реагент — активный центр катализатора — или с любым иным набором превращений этих интермедиатов, линейным по концентрации (термодинамическому напору).

Экспериментально регистрируемые проявления неравновесности устойчивого состояния катализатора вследствие влияния термодинамических сил в неравновесной системе обычно менее ярки, чем проявления неустойчивых состояний с образованием диссипативных структур. Наиболее известны проявления неравновесности устойчивого состояния для гомогенных каталитических систем. Это выражается в том, что стационарные концентрации интермедиатов каталитических реакций в ходе каталитического процесса могут существенно отличаться от таковых в равновесной системе.

В более общем случае, в том числе в гетерогенных системах, проявлением неравновесности устойчивого стационарного состояния катализатора может быть:

уменьшение стационарного значения химического потенциала (концентраций) наиболее активных форм реакционного центра катализатора (включая промежуточные комплексы реагент — реакционный центр) и возрастание химических потенциалов (концентраций) менее активных форм по сравнению с их химическими потенциалами в условиях термодинамического равновесия реакционной среды;

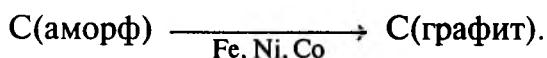
неравновесная обратимая реконструкция поверхности или объема активного компонента катализатора;

изменение температуры фазовых переходов активного компонента катализатора относительно температуры соответствующих переходов в термодинамически равновесных условиях, т.е. смещения положения кривых сосуществования различных фаз активного компонента катализатора по сравнению с равновесными p — T -диаграммами;

возникновение метастабильных состояний активного вещества катализатора, в том числе в виде **пространственных диссипативных структур** или на поверхности, или в объеме активного компонента катализатора.

Во многих случаях неравновесность гетерогенного катализатора проявляется в существенном отличии реальной температуры активного центра катализатора от температуры окружающей среды или объема гранулы катализатора, что происходит из-за конечной скорости теплообмена реакционного центра, диссипирующего большое количество энергии, с окружающей средой.

Примером проявления неравновесности активного центра катализаторов может служить аномально низкотемпературное плавление металлических частиц в ходе катализируемого ими процесса графитизации аморфного углерода



Данный брутто-процесс характеризуется сродством $A = -\Delta_r G \approx 12$ кДж/моль, что намного превышает значение RT при температурах ниже 1000 К, и протекает через промежуточное растворение углерода в металлической наночастице катализатора (рис. 18.7).

Поскольку в ходе графитизации стационарный химический потенциал μ_C углерода, растворенного в металле, с необходимостью должен подчиняться условию

$$\mu_C(\text{аморф}) > \mu_C(\text{раствор}) > \mu_C(\text{графит}),$$

стационарная концентрация углерода в металле оказывается намного выше концентрации углерода в эвтектическом растворе, характерном для равновесия $\text{C(графит)} = \text{C(раствор в металле)}$. Очевидно, что эвтектика означает установление термодинамического равновесия раствора с графитом, а не с более энергонасыщенными формами углерода, например с обсуждаемым аморфным углеродом.

Если лимитирующей стадией процесса каталитической графитизации является образование частичек графита из углерода, рас-

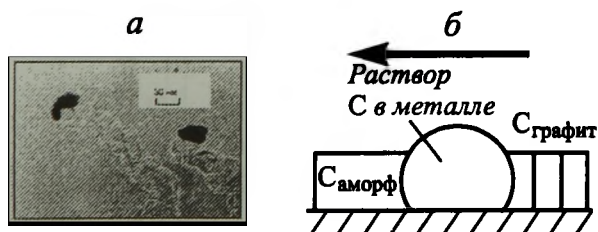
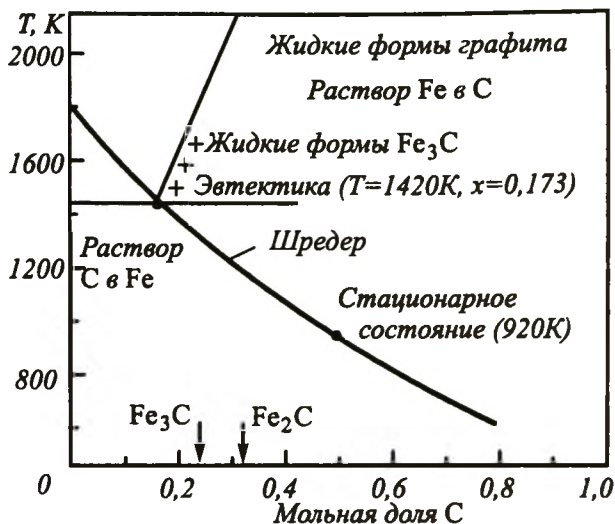


Рис. 18.7. Микрофотография (а) и схема (б) каталитической графитизации аморфного углерода в присутствии наночастицы металла (Стрелка вверх указывает направление движения флуидизированной частицы.)

Рис. 18.8. Упрощенная версия образования метастабильной фазы для системы Fe—C в ходе каталитической графитизации аморфного углерода (Fe_3C и Fe_2C — стехиометрические карбиды железа)



творенного в металле, можно полагать, что $\mu_{\text{C}}(\text{раствор}) \approx \mu_{\text{C}}(\text{аморф})$. При этом мольная доля x растворенного углерода в металле окажется намного выше, чем в равновесии раствора с графитом, и может быть оценена как

$$x_{\text{аморф}} \approx x_{\text{графит}} \exp(-\Delta_r G/RT).$$

При температурах $T \leq 1000$ К это означает примерно *четырёхкратное* пересыщение металла углеродом по сравнению с равновесием раствор—графит. Расчет по уравнению Шредера (см. гл. 11) температуры плавления такого пересыщенного, но динамически устойчивого раствора дает значения на 500—900 К (!) ниже, чем для соответствующих равновесных эвтектик каталитически активных металлов (рис. 18.8).

Явление аномально низкотемпературного плавления каталитически активного металла легко регистрируется экспериментально, например прямыми методами электронной микроскопии *in situ* (рис. 18.9 и табл. 18.1).

Есть основания полагать, что сходное явление флюидизации наночастиц каталитически активных металлов может происходить

Рис. 18.9. Электронная микроскопия *in situ* миграции флюидизированных частиц Fe—C в слое аморфного углерода при 650°C

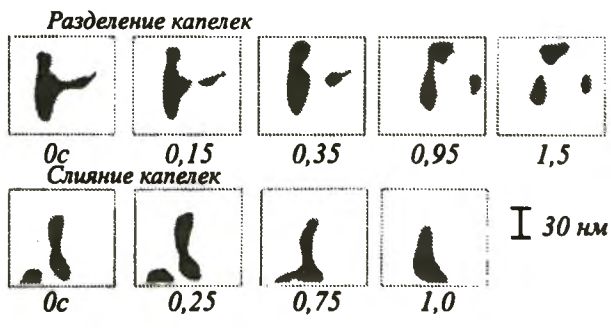


Таблица 18.1. Температуры ($^{\circ}\text{C}$) плавления чистых металлов и их эвтектических смесей с углеродом, а также температуры плавления стационарных метастабильных состояний катализатора в ходе графитизации аморфного углерода

Металл	Чистый	Эвтектическая смесь с углеродом	Стационарное состояние
Fe	1539	1145	640
Co	1493	1320	600
Ni	1453	1318	670

и в ряде других каталитических процессов, сопровождающихся образованием графитизированного углерода. Такими процессами, например, являются среднетемпературный каталитический пиролиз метана и других легких углеводородов



происходящий при 800—850 К, а также диспропорционирование монооксида углерода



при температурах ниже 800 К. Из-за флюидизации активный компонент практически не отравляется путем “зачехления” образующимся графитом, следствием чего является образование длинных нитевидных (филаментарных) графитоподобных структур. Существенно, что диаметр образующихся нитевидных структур и температура начала их образования хорошо согласуются с изложенной моделью флюидизации активного компонента.

Недавно для кобальтовых катализаторов диспропорционирования СО было зарегистрировано и возникновение внутри активной металлической частицы упорядоченных метастабильных структур, являющихся, вероятно, аналогом пространственных диссипативных структур (рис. 18.10). Наблюдавшиеся структуры представляют собой чередование тонких (толщиной около пяти атомов) слоев кобальта различной кристаллографической модификации. Следует отметить, что возникновение таких структур для термодинамически равновесных состояний противоречит правилу фаз Гиббса.

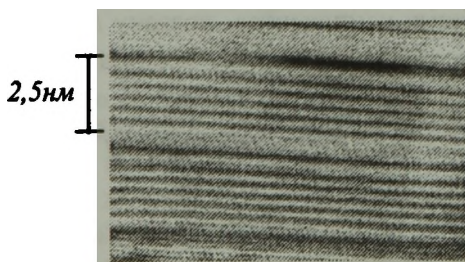


Рис. 18.10. Регулярные слои внутри кобальтовой частицы диаметром более 20 нм после воздействия на нее СО (1 бар, 700 К). Светлые зоны — тонкие (толщиной около пяти атомов) слои кобальта в гексагональной модификации, темные — тонкие слои кобальта в кубической модификации

18.6.3. Временные и пространственно-временные диссипативные структуры в каталитических системах

Явления самоорганизации, наблюдаемые при неустойчивости стационарного состояния и приводящие к образованию временных и пространственно-временных диссипативных структур, могут возникать при протекании только неустойчивых “нелинейных” брутто-реакций, схемы которых нелинейны по отношению к интермедиатам и, как было показано в разд. 18.4.2, включают не менее двух интермедиатов, причем хотя бы одна из элементарных реакций в схеме является кинетически необратимой. Четкие минимально достаточные требования к схеме процесса, в котором возникают временные неустойчивости, пока не сформулированы. Однако во всех известных к настоящему времени примерах таких реакций скорость образования продукта реакции на одной из промежуточных стадий как минимум квадратично зависит от концентраций интермедиатов.

Как уже отмечалось, в реакционной химической системе, в которой промежуточные компоненты — интермедиаты — распределены только по независимым (в смысле, указанном в гл. 17) реакционным группам, всегда существует устойчивое стационарное состояние, которое соответствует минимуму функции Ляпунова Φ (см. выражение 18.7). Если же условие независимости реакционных групп не выполняется, то реализуется “необходимое условие” возникновения осцилляций скорости реакций: один и тот же промежуточный компонент (концентрация которого не задана внешними условиями) выполняет в схеме реакции две или более различные функции. В этом случае условием устойчивости стационарного состояния, если таковое, конечно, возможно при данных внешних условиях, определяется кинетическим критерием устойчивости, основанным на анализе малых отклонений от стационарного режима.

В соответствии с упомянутым критерием стационарное состояние будет устойчиво только в случае отрицательной определенности собственных значений матрицы $A_{\alpha\beta}$:

$$A_{\alpha\beta} = \partial(dc_{\alpha}/dt) / \partial c_{\beta},$$

взятых для состояния, стационарного по концентрациям независимых реакционных интермедиатов (см. разд. 18.5). При использовании термодинамической записи независимыми переменными, описывающими развитие системы, являются термодинамические напоры \bar{n}_{α} промежуточных компонентов, поэтому для анализа критерия устойчивости в термодинамических переменных необходимо исследовать собственные значения матрицы $\bar{A}'_{\alpha\beta} = \partial(d\bar{n}_{\alpha}/dt) / \partial \bar{n}_{\beta}$. Однако на практике более удобным оказывается использование эквивалентного упомянутому условию на матрицу $\bar{A}_{\alpha\beta} = \partial(dc_{\alpha}/dt) / \partial \bar{n}_{\beta}$. Эти матрицы связаны соотношением

$$\bar{A}'_{\alpha\beta} = \bar{A}_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha} \exp(\mu_{\alpha}^{\circ} / RT)$$

(см. разд. 16.2.1), причем отрицательная определенность собственных значений одной из матриц соответствует отрицательной определенности собственных значений другой матрицы. В явном виде элементы матрицы $\tilde{A}_{\alpha\beta}$ имеют вид

$$\tilde{A}_{\alpha\beta} = \frac{\partial(dc_{\alpha}/dt)}{\partial\tilde{n}_{\beta}} = \frac{1}{\tilde{n}_{\beta}} \sum_{i,j} \epsilon_{ij} v_{i\beta} (v_{j\alpha} - v_{i\alpha}) \tilde{n}_i.$$

Анализ этого выражения показывает, что симметрия коэффициентов $\tilde{A}_{\alpha\beta}$ относительно перестановки индексов α и β имеет место только в случае независимости напоров \tilde{n}_i по внутренним параметрам — концентрации реакционных интермедиатов. Именно такие системы, как было показано выше, всегда допускают построение функции Ляпунова, описывающей их эволюцию во всем диапазоне пригодности термодинамического подхода.

В настоящий момент известно уже достаточно большое число реакций с образованием временных и пространственно-временных диссипативных структур, как в гомогенных, так и в гетерогенных каталитических системах, находящихся вдали от равновесия.

18.6.4. Реакция Белоусова—Жаботинского

Реакция Белоусова—Жаботинского является фактически первым зарегистрированным и ставшим к настоящему времени классическим примером возникновения легко наблюдаемых временных и пространственно-временных диссипативных структур в гомогенных абиотических химических системах.

Эта реакция была открыта в 1951 г. советским военным химиком Б.П.Белоусовым как гомогенная осциллирующая во времени реакция окисления лимонной кислоты смесью бромата калия KBrO_3 в присутствии сульфата церия $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ как катализатора окислительно-восстановительных процессов. В растворенной смеси этих веществ в разбавленной серной кислоте происходят периодическая реакция синхронного восстановления ионов церия, сопровождающаяся одновременным образованием ионов Br^- :



и реакция последующего синхронного окисления

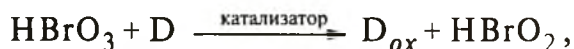


замыкающая цикл превращений этого иона-катализатора. Осцилляции в химическом составе смеси легко визуальным фиксируются в виде периодического изменения цвета раствора вследствие упомянутых синхронизированных во времени изменений степени окисления гомогенного катализатора. Как и следовало ожидать, осцилляции

наблюдаются в процессе, *сопряженном* с основной катализируемой реакцией — реакцией окисления лимонной кислоты.

Вследствие принципиальной новизны полученного результата исследования Б.П. Белоусова своевременно не были поняты. Так, его статьи не приняли к опубликованию редакции двух отечественных научных журналов ни в 1951, ни позже, в 1957 г. “ввиду теоретической невозможности” описываемых в них осциллирующих реакций. Исследования Белоусова были продолжены и детально развиты А.М.Жаботинским. В 1980 г. группе авторов — Белоусову (посмертно) и Жаботинскому с сотр. — была присуждена Ленинская премия за открытие нового класса автоволновых и автоколебательных процессов. Исследованный ими тип реакций в мировой научной литературе получил название **реакции Белоусова—Жаботинского (BZ-reactions)**.

Формально эти реакции описываются простой суммарной схемой гомогенного каталитического процесса восстановления бромноватой кислоты до бромноватистой органическим восстановителем D:



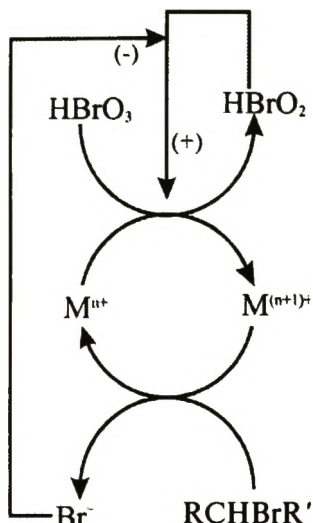
где $\text{D}_{\text{ок}}$ — окисленная форма D.

В качестве органического восстановителя D здесь могут выступать различные органические соединения RH типа лимонной $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$ и малоновой $\text{COOH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ кислот, ацетилацетон $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$ и др. Все они содержат способную к бромированию группу $\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}'$; в конечной форме $\text{D}_{\text{ок}}$ эта группа оказывается окисленной до $\text{R}-\text{CO}-\text{R}'$. В качестве гомогенного катализатора, вызывающего осциллирующие реакции, используют не только ионы $\text{Ce}^{3+/4+}$, но и ионы марганца, а также фенантролиновые и аналогичные им комплексы железа $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+/3+}$ и других переходных металлов.

Реакция (18.23) — автокаталитическая, в ней катализаторами являются продукты реакции, которые и ускоряют протекание самой реакции. Свободный ион Br^- , получаемый в реакции (18.22), действует как сильный ингибитор (замедлитель) реакции (18.23). Поэтому вначале протекает только реакция (18.22) — до тех пор, пока все ионы Ce^{4+} не превратятся в Ce^{3+} . Затем начинается реакция (18.23), все ионы Ce^{3+} превращаются в Ce^{4+} , и процесс начинается сначала. В результате система переходит в состояние, для которого характерно *периодическое* изменение окраски раствора от бесцветной (избыток Ce^{3+}) к желтой (избыток Ce^{4+}) и обратно. В первых изученных системах колебания окраски происходили с периодом около 4 мин. Колебания продолжают до тех пор, пока не израсходованы основные реагенты — органическое соединение и бромат-анион, т.е. пока система

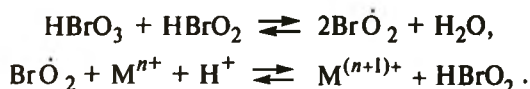
находится вдали от термодинамического равновесия и существует движущая сила для протекания общего сопряженного процесса.

Даже упрощенно основные элементы схемы реакции Белоусова—Жаботинского описываются достаточно сложным образом:



В этой схеме выделяются следующие стадии:

1. Автоускорение, помеченное на схеме знаком (+) и сопряженное с окислением ионов катализатора M^{n+} :



Формально эта последовательность реакций соответствует образованию HBrO_2 путем автокатализа:

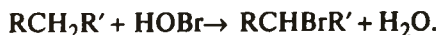


что, как было показано в разд. 18.2, может вызывать неустойчивость стационарного состояния системы.

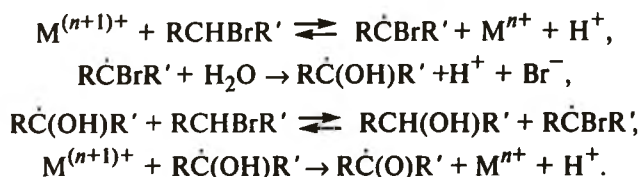
2. Ингибирование, помеченное на схеме знаком (-):



3. Бромирование восстановителя:



4. Восстановление окисленной формы катализатора и образование ингибитора:



Очевидно, что химические превращения ионов катализатора M^{n+}/M^{n+1} сопрягаются с основной реакцией окисления бромноватой кислоты. Поэтому в силу



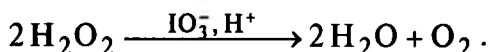
Рис. 18.11. Горизонтальные зоны в реакции Белоусова—Жаботинского в результате образования пространственно-временных диссипативных структур. Светлые полосы соответствуют стадии образования слабоокрашенных комплексов иона Ce^{4+}

неустойчивости стадии автоускорения 1 при некоторых соотношениях между концентрациями реагентов даже в исходно гомогенной системе могут возникать осцилляции концентраций различных по степеням окисления форм катализатора, что в связи с их различной окраской легко детектируется визуально.

Наблюдаемые осцилляции концентраций различных форм катализатора в реакции Белоусова—Жаботинского являются примером **временных диссипативных структур**

В негомогенной системе (например, при проведении реакции в мелком бюксе или внутри влажной фильтровальной бумаги) могут возникать движущиеся “химические” волны, что соответствует появлению **пространственно-временных диссипативных структур** (рис. 18.11). Иногда эти структуры могут иметь вид кольцевых и спиральных волн (рис. 18.12). Возникновение таких структур в нелинейных химических реакциях связано с локальными флуктуациями концентраций и диффузией реагентов.

Иной пример осциллирующей реакции — **реакция Брэя—Либавского**, открытая еще в 1921 г.:



Здесь гомогенный катализатор — анионы IO_3^- — может участвовать в большом числе промежуточных превращений, образуя различные формы, например IO_3^- , I_2O_2 , HIO_2 , I_2O , HIO , I_2 , I^- . Разнообразие промежуточных форм катализатора также способствует развитию сильных нелинейностей процесса и, таким образом, возникновению осцилляций концентрации этих форм. Меньшая известность этой реакции по сравнению с реакциями типа Белоусова—Жаботинского связана с невозможностью визуального наблюдения осцилляций из-за неокрашенности промежуточных компонентов.

18.6.5. Осцилляция скорости каталитических реакций на гетерогенных катализаторах и химические волны на поверхности катализатора

В настоящее время возможность возникновения изотермических осцилляций в концентрации интермедиантов и, как следствие, в скорости реакций хорошо известна и для многих гетерогенных каталитических реакций. Наиболее изученными примерами являются окисление H_2 и CO кислородом на многих нанесенных

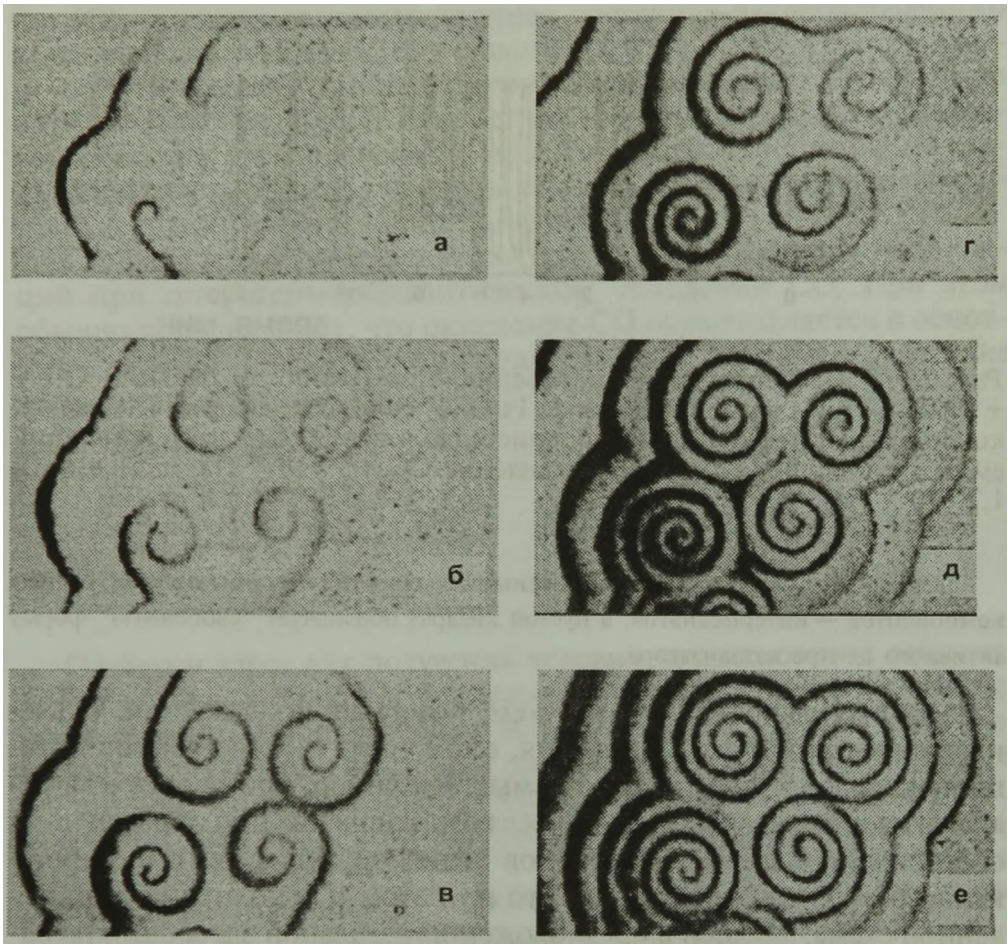
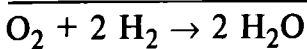
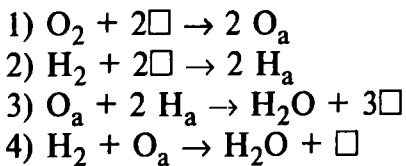


Рис. 18.12. Спиральные волны, наблюдаемые в реакции Белоусова—Жаботинского, протекающей в чашке Петри. Кадры *а—е* сняты в последовательные моменты времени

благородных металлах, а также на индивидуальных кристаллографических гранях монокристаллов этих же металлов (рис. 18.13).

Полагают, что, например, окисление водорода на платиновых металлах осуществляется через реакцию водорода как в молекулярной, так и в атомной формах. Упрощенно это можно представить в виде следующей нелинейной по интермедиатам схемы реакций на поверхности:



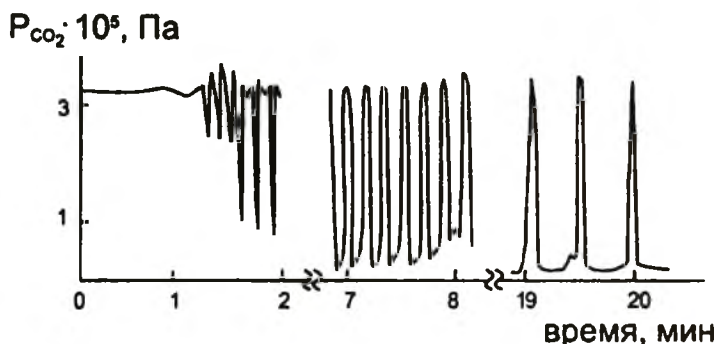


Рис. 18.13. Изотермические автоосцилляции скорости реакции $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ на монокристалле Pt(100), сопровождающиеся также реконструкцией поверхности монокристалла и вследствие этого изменением режима осцилляций (450 К, давление CO $4,5 \cdot 10^{-3}$ Па, давление O_2 $1,7 \cdot 10^{-2}$ Па)

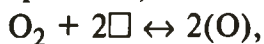
Здесь нижним индексом “а” помечены поверхностные формы промежуточных компонентов — интермедиатов, а пустой квадрат обозначает “свободную” форму активного центра катализатора.

Анализ сильнонелинейных схем, подобных приведенной, объясняет многие критические явления, в том числе множественность стационарных состояний, наблюдаемых, например, при проведении реакции на никеле и платине, а также возникновение при определенных соотношениях давлений реагентов осциллирующих режимов протекания реакции. Существенно, что при этом в дополнение к приведенной схеме, дающей в предположении идеальной адсорбции на однородной поверхности только множественное стационарное решение, для объяснения критических явлений и возникновения осциллирующего режима оказалось необходимым ввести дополнительные предположения, в частности, предположение о том, что в предложенной схеме энергии активации E (и, таким образом, скорость реакций) обеих стадий с образованием воды зависят от покрытия поверхности катализатора адсорбированным кислородом O_a :

$$E_3 = E_3^\circ + \alpha_3[\text{O}_a]; \quad E_4 = E_4^\circ + \alpha_4[\text{O}_a].$$

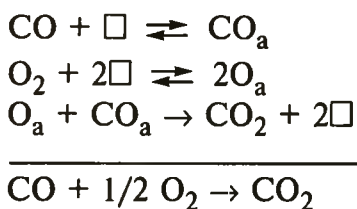
В этом случае кинетические уравнения для общей схемы обсуждаемой каталитической реакции в определенном интервале параметров действительно имеют решения, соответствующие автоколебаниям.

Возможны и другие качественные объяснения возникновения обсуждаемых осцилляций. Так, из той же схемы, сохранив представления об однородности поверхности, но добавив “буферную” стадию



где (O) — инертное промежуточное состояние адсорбированного кислорода, не участвующее в стадиях 3 и 4 образования воды, можно получить совокупность кинетических уравнений, которые при определенных значениях параметров также имеют решения, соответствующие автоколебаниям поверхностных концентраций интермедиатов процесса, а значит и общей скорости гетерогенно-каталитической реакции образования воды.

Сходные рассуждения используют и для объяснения осцилляций при гетерогенно-каталитическом окислении CO. При этом обычно предполагают, что окисление CO осуществляется в основном по схеме Ленгмюра–Хиншельвуда, т.е. через взаимодействие адсорбированных интермедиатов:



Однако и здесь для получения условий возникновения осцилляций необходимо делать дополнительные предположения о возможности существования буферных стадий процесса, замедляющих возможность вступления в реакцию определенных форм интермедиатов.

Причину синхронизации осцилляций скорости реакций, происходящих на различных микроскопических активных центрах или гранях микрокристаллов, в макроскопические осцилляции общей скорости процесса пытаются объяснить важной ролью диффузии вещества компонентов газовой фазы по поверхности.

Недавно для многих из катализаторов, способных вызывать осцилляции в скорости катализируемых реакций, зарегистрированы также поверхностные химические волны, т.е. организованное движение участков поверхности, заполненных молекулами разных адсорбатов. Химические волны являются примером возникновения на поверхности катализаторов пространственно-временных диссипативных структур и наблюдаются как на “мезоскопическом” (т.е. полумакроскопическом с характерными размерами в несколько микрон — рис. 18.14, 18.15), так и на атомно-молекулярном с характерными размерами в десятки ангстрем (рис. 18.16) уровнях.

Следует отметить, что исследование и описание осциллирующих гомогенных и гетерогенных кинетических реакций до сих пор опираются в основном лишь на прямой анализ кинетических схем. При этом обнаружено, что некоторые явления поддаются удовлетворительному кинетическому моделированию лишь при использовании специальных математических методов типа метода Монте-Карло. Методы термодинамики неравновесных процессов здесь используются пока явно недостаточно.

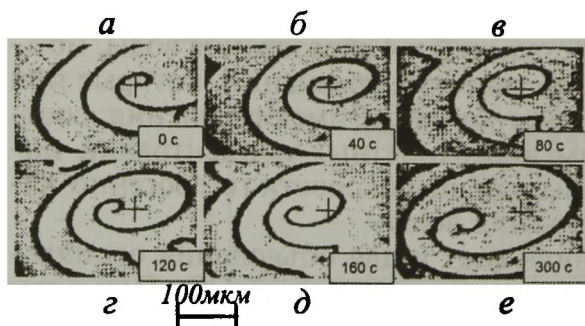


Рис. 18.14. Последовательные фотоэмиссионные электронные микрофотографии распространения химических волн, наблюдаемых в ходе реакции $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ на поверхности монокристалла Pt(110) (398 К, давление O_2 $4 \cdot 10^{-2}$ Па, давление CO $1,8 \cdot 10^{-3}$ Па)

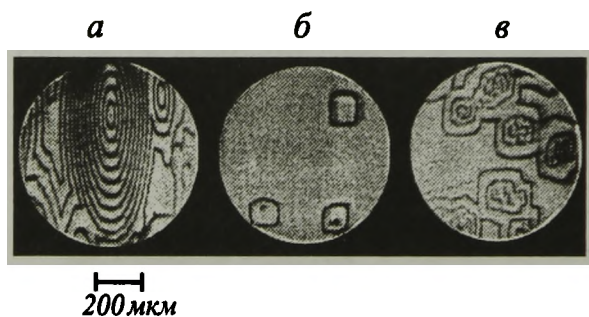


Рис. 18.15. Фотоэмиссионные электронные микрофотографии химических волн различной формы, наблюдаемых в ходе реакции $\text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ в разных зонах поверхности монокристалла Rh(110) [540–600 К, давление NO $1,6 \cdot 10^{-4}$ Па, давление H_2 $(2+5) \cdot 10^{-4}$ Па]

Можно полагать, что методы совместного кинетико-термодинамического анализа неравновесных процессов окажутся достаточно продуктивными и для описания еще одного важного физико-химического явления, относящегося к возникновению пространственно-временных диссипативных структур, — возникновения упорядоченных тепловых волн, движущихся в неподвижном слое зерен катализатора или инертного материала при фильтрации через него реакционноспособной химической смеси.

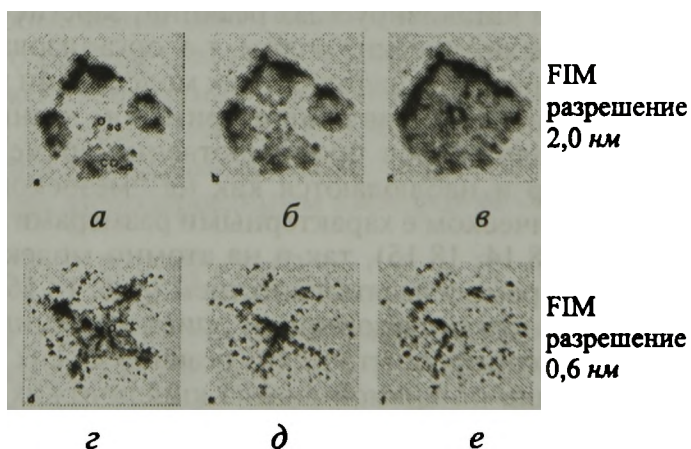
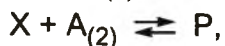
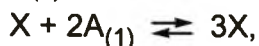


Рис. 18.16. Микрофотографии химических волн при осциллирующем режиме окисления CO на платине с атомным уровнем разрешения, полученные с помощью полевой электронной (FEM) (а–в) и ионной (FIM) (г–е) микроскопии. Кадры сняты с периодом в несколько секунд

18.7. Самостоятельные упражнения

1. Проанализируйте термодинамическую устойчивость стационарного состояния для брутто-реакции $A_{(1)} + A_{(2)} \rightleftharpoons P$, протекающей по схеме



где $A(1)$, $A(2)$ и P — исходные реагенты и конечный продукт; X — интермедиат.

2. Дайте электротехническую интерпретацию функции Ляпунова (18.13), полученной для брутто-процесса $A_{(1)} + A_{(2)} \rightleftharpoons P$.

Глава 19

ЭНТРОПИЯ И ИНФОРМАЦИЯ

19.1. Иерархия процессов по временному фактору в сложных динамических системах. Квазистационарные подсистемы

Феноменологическая термодинамика необратимых процессов применима главным образом к анализу химических реакций или таких изменений в открытых системах, для которых можно использовать понятия макроскопической скорости реакции и химического потенциала. При этом вычисление диссипативных функций основано на уравнениях химической кинетики, которые позволяют производить совместный кинетико-термодинамический анализ динамической эволюции реакционноспособной системы через вычисление скоростей и движущих сил процессов. Однако большинство из существующих математических моделей многих каталитических, технологических и особенно биологических систем с использованием дифференциальных уравнений могут отразить лишь отдельные стороны исследуемых процессов, но не описывают сложные реакции в совокупности. Особенно это относится к физико-химическим явлениям, лежащим в основе важнейших биологических процессов роста, развития, адаптации к внешним воздействиям и эволюции живых структур.

Поэтому при анализе очень сложной системы учитывают, что возможные изменения в такой системе происходят в различных масштабах времени. Эти масштабы соответствуют разным процессам, начиная с малых характерных времен быстрых взаимодействий наиболее реакционноспособных составных элементов и кончая

большими временами эволюционных превращений системы в целом. Как было показано в разд. 16.1.1, именно на разных масштабах времени для протекания процессов в пределах одной большой системы основан и постулат о возможности разбиения изменения энтропии открытой частично равновесной системы на две независимые части, связанные с внешними и внутренними переменными: $dS = d_e S + d_i S$. При этом роль медленных процессов проявляется в процессах обмена с окружающей средой, а быстрые процессы представляют собой необратимые внутренние изменения.

Иерархическое разделение процессов по характерным временам их осуществления фактически лежит и в основе теоремы о минимуме скорости производства энтропии в стационарном состоянии. Действительно, рассмотрим два сопряженных процесса, описываемых уравнениями Онзагера: $J_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2$, $J_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2$. Очевидно, что установление (квази)стационарного режима лишь для одного из двух процессов, например $\bar{J}_1 = 0$ при $\bar{J}_2 \neq 0$, возможно только в ситуации, когда в исходной кинетической схеме стационарному процессу соответствует некоторое дифференциальное уравнение, соответствующее "быстрому" изменению значения одной из внутренних переменных. Второй процесс с $\bar{J}_2 \neq 0$ соответствует медленно меняющейся переменной, которая остается практически неизменной в пределах времени установления стационарного состояния по быстрой переменной. Это равносильно предположению о *расслоении системы на две подсистемы* с быстрыми и медленными переменными, т.е. предположению о двух масштабах времен для рассматриваемых процессов. Разделение переменных на быстрые и медленные позволяет сократить в математических моделях исходное число дифференциальных уравнений и широко используется в химической кинетике под названием *метода (квази)стационарных концентраций*. Для систем, функционирующих вблизи равновесия, термодинамически это соответствует переводу (за счет быстро меняющихся переменных) подсистемы интермедиатов в стационарное состояние, в котором скорость производства энтропии минимальна. Иными словами, подсистема интермедиатов с быстро меняющимися переменными становится при этом подсистемой внутренних переменных, в то время как подсистема с медленно меняющимися переменными — подсистемой внешних переменных.

В системах, удаленных от равновесия, также возможно расслоение на подсистемы с быстрыми и медленными переменными. При этом в подсистеме с быстрыми внутренними переменными минимизируется соответствующий функционал Ляпунова (если такой функционал существует для конкретной схемы процесса).

Методы описания систем, расслаивающихся по временной иерархии происходящих в них процессов, интенсивно разрабатывают в современной химической технологии и биофизике. Эти методы основаны на использовании моделей, где учитываются взаимодействия механических (детерминистских) и статистических степеней свободы и их вклад в процессы переноса и трансформации энергии в системах с очень сложной иерархией процессов (например, каталитических и биологических).

19.2. Связь энтропии и устойчивости динамического процесса

Возможность иерархического расслоения сложных систем по временам происходящих в них процессов затрудняет прямое использование приемов термодинамики и обуславливает сложность самого понятия устойчивости в применении к очень сложным, особенно биологическим, системам. Эта проблема касается соответствия общих принципов механики и статистической физики и в целом выходит за рамки данного курса.

В основе статистического подхода к описанию поведения системы, состоящей из большого числа частиц, лежит неустойчивость механических траекторий отдельных частиц. Небольшие случайные возмущения приводят в результате к столь сильным отклонениям, что вид траектории отдельной частицы уже не определяется начальными условиями. В таких неустойчивых процессах исчезающе малая причина может привести к большому следствию. В результате в системе наступает состояние глобальной неустойчивости механических состояний отдельных частиц, и система в целом становится статистической, а траектории отдельных частиц — практически непредсказуемыми.

В то же время в реальных системах могут наблюдаться только состояния, соответствующие устойчивым решениям любой динамической (кинетической) задачи. Со статистической точки зрения динамическое решение для конкретного исходного состояния ансамбля частиц описывает лишь частную флуктуацию, а развитие неустойчивости этого решения — релаксацию этой флуктуации. Одновременное наличие в системе статистических и детерминистских свойств тождественно разделению степеней свободы на сильнонеустойчивые и устойчивые. Например, сосуд с газом по относительно устойчивым степеням свободы далек от термодинамического равновесия (это подсистема жестких стенок сосуда), в то время как статистические свойства определяются неустойчивыми степенями свободы (это подсистема молекул газа).

Неустойчивые степени свободы определяют число возможных различных микросостояний, которыми может быть осуществлено данное макроскопическое состояние. Именно числом этих мик-

росостояний, или их **термодинамической вероятностью** Ω , и определяется полная энтропия S системы. Согласно формуле Больцмана

$$S = k \ln \Omega,$$

где k — постоянная Больцмана.

При расслоении системы на несколько возможных микросостояний, объединяемых в макроскопические (квази)стационарные состояния:

$$\Omega = \Omega_{\text{микро}} \Omega_{\text{стац.сост}},$$

где $\Omega_{\text{микро}}$ — число способов, которыми реализуются микросостояния в стационарном состоянии; $\Omega_{\text{стац.сост}}$ — возможное число стационарных состояний.

Следовательно, и общая энтропия системы в этом случае

$$S = S_{\text{микро}} + S_{\text{стац.сост}}.$$

В полностью устойчивых системах реализуется только единственное динамическое решение, т.е. одно макросостояние. Поэтому и число способов, или **микросостояний**, которыми осуществляется это единственное макросостояние, равно единице ($\Omega_{\text{микро}} = 1$), а следовательно, соответствующая ему энтропия $S_{\text{микро}}$ равна нулю. (На самом деле $S_{\text{микро}} = 0$ в данном контексте означает лишь наличие одного микросостояния с фиксированной энтропией $S > 0$, определяемой термодинамической вероятностью этого состояния).

В реальных системах энтропия характеризует неустойчивые степени свободы, и именно к ним применимо понятие энтропии. В этом случае говорят о термодинамическом равновесии по неустойчивым степеням свободы. Однако по строго детерминистическим (механическим) степеням свободы система не находится в состоянии термодинамического равновесия. Более того, само понятие энтропии можно применять лишь к тем степеням свободы, по которым за время наблюдения за системой развивается неустойчивость. Устойчивые степени свободы не вносят вклад в статистический вес системы и не учитываются в ее общей энтропии. С их позиций твердые стенки сосуда с газом — гигантская термодинамическая флуктуация, время релаксации которой соответствует времени существования сосуда, т.е. времени, намного большему времени наблюдения за системой.

Поэтому использование понятия энтропии для существенно неравновесных и гетерогенных систем оправданно только по отношению к выделенным статистическим степеням свободы. Например, в биологических системах его можно применять только по отношению к конкретным метаболическим процессам. Пренебрежение

этим обстоятельством создает причины серьезных ошибок при попытках дать чисто термодинамическую трактовку явления жизни.

19.3. Связь энтропии и информации

Связь этих понятий раскрывалась в основном по мере изучения информационных процессов в биологии. Как известно, одним из основных свойств живых биологических объектов является существование в них информационных систем, в которых производится, записывается, передается, перерабатывается и воспринимается важная биологическая наследственная информация.

Когда исследователь получает информацию о действительном состоянии системы, первоначальная неопределенность, которой характеризовались его знания о системе, уменьшается. Очевидно, количество полученной информации в этой ситуации будет тем больше, чем больше была исходная неопределенность в состоянии системы.

Пусть число микросостояний, которыми можно осуществить данную систему, равно Ω , а вероятность каждого из них одинакова и равна $p = 1/\Omega$. Допустим, что в простейшем случае мы получаем сообщение о единственном и реальном состоянии системы. Количество информации I , содержащееся в этом сообщении, в теории информации принимается равным

$$I = -\log_2 p = \log_2 \Omega. \quad (19.1)$$

За единицу количества информации (бит) принимается информация, содержащаяся в достоверном сообщении, когда число исходных возможных состояний $\Omega = 2$ (априорная вероятность события равна $p = 1/2$), т.е.

$$I = \log_2 2 = 1 \text{ бит.}$$

Такое количество информации содержится, например, в сообщении о том, на какую сторону упала при бросании в воздух монета. Аналогично информация о том, какая из 64 клеток шахматной доски занята одной избранной фигурой, содержит

$$I = \log_2 64 = 6 \text{ бит.}$$

Формула (19.1) справедлива для упрощенной ситуации, когда может произойти Ω равновероятных событий. В более общем случае, когда исходно имеется N событий с набором вероятностей p_1, p_2, \dots, p_N , количество информации, соответствующей этой ситуации, определяется как

$$I = - \sum_{j=1}^N p_j \log_2 p_j . \quad (19.2)$$

Выражения (19.1) и (19.2) были получены К.Шенноном для оценки абсолютного количества информации при передаче сообщений о событии, которое а priori может произойти с некоторой вероятностью.

Сопоставляя формулу (19.1) с формулой Больцмана для системы с тем же числом микросостояний Ω , легко обнаружить **формальную связь** между энтропией и информацией:

$$S(\text{Дж/К}) = k \ln \Omega = k \ln 2 \cdot I (\text{бит}) \approx 0,96 \cdot 10^{-23} I (\text{бит}). \quad (19.3)$$

Следовательно, одна единица “физической” энтропии 1 Дж/К соответствует $\approx 10^{23}$ бит, или 1 бит информации эквивалентен $k \ln 2 \approx 10^{-23}$ Дж/К.

Совпадение (с точностью до множителя) выражений для энтропии и информации имеет глубокий смысл: **энтропия системы и информация о системе являются взаимосвязанными**. Полагают, что энтропия эквивалентна недостающей информации для полного описания системы или, наоборот, информация эквивалентна недостающей энтропии, т.е. разности между максимально возможной энтропией системы и той энтропией, которой на самом деле обладает система. Последнее выясняется после получения о ней информации.

Формулы (19.1)–(19.3) свидетельствуют о том, что формально величины I и S идентичны. Считают, что проблема эквивалентности параметров I (бит) и S (Дж/К) в некотором смысле подобна проблеме эквивалентности массы и энергии вследствие справедливости соотношения Эйнштейна $E = mc^2$.

Указанная взаимосвязь значений энтропии и информации была выявлена Бриллюэном и сформулирована в виде **негэнтропийного принципа информации**. Однако сказанное справедливо лишь по отношению к макроинформации, т.е. информации о реализации в данный момент одного из возможных микросостояний системы. Микроинформация в принципе не может быть зафиксирована, поскольку любое из микросостояний достаточно быстро может перейти в другое из-за сильной неустойчивости микроскопических движений и наличия тепловых флуктуаций. Реально в биологии, так же как и в вычислительной технике, системой запоминается макроинформация, свойства которой будут описаны ниже. В связи с этим соотношение Бриллюэна не связывает макроинформацию с физической энтропией.

19.4. Количество биологической информации

Используя формулы теории информации, можно оценить количество информации, содержащейся в организме, составными элементами которого являются отдельные клетки. Так, в теле человека содержится $\sim 10^{13}$ клеток. Будем считать, что все они уникальны и их нельзя менять местами без нарушения целостности организма. А priori число способов, которыми может быть осуществлена эта структура, составит $\Omega = 10^{13}!$, а количество информации, необходимое для ее построения,

$$I = \log_2(10^{13}!) \approx 10^{13} \log_2 10^{13} \approx 4 \cdot 10^{14} \text{ бит.}$$

Понижение энтропии при построении упорядоченного организма человека из системы хаотически расположенных 10^{13} клеток составит

$$\Delta S = 10^{-24} \cdot 4 \cdot 10^{14} \text{ Дж/К} \approx 4 \cdot 10^{-10} \text{ Дж/К.}$$

Количество необходимой информации увеличится, если учесть уникальность расположения аминокислотных остатков в белках. В теле взрослого человека содержится 150 г ДНК, что соответствует $3 \cdot 10^{24}$ аминокислотных остатков. При этом общее количество информации, соответствующее их регулярному расположению, составит $I = 1,3 \cdot 10^{26}$ бит, что эквивалентно понижению энтропии на $\Delta S \approx 1200$ Дж/К.

Очевидно, что найденное понижение энтропии при возникновении даже сложнейшей биологической структуры — организма человека — на самом деле незначительно. По величине оно эквивалентно, например, уменьшению энтропии при конденсации 170 см^3 паров воды. В процессах метаболизма понижение энтропии на 1200 Дж/К с легкостью может компенсироваться увеличением энтропии при окислении 900 г глюкозы.

Таким образом, формальное применение выражения (19.1) показывает, что степень упорядоченности и, следовательно, количество информации, содержащейся в биологических системах, мало и не превышает таковую в твердом теле той же массы.

19.5. Ценность информации

В предыдущих рассуждениях полагали, что упорядоченность элементов в живом объекте имеет одинаковое значение во всей системе для ее построения. Однако на разных уровнях организа-

ции живого ценность информации, закодированной в биологических структурах, может быть различной.

Усложнение биологической системы происходит за счет увеличения числа разнородных элементов системы и связей между ними. Если на данном уровне организации системы возрастает незаменимость ее элементов, это означает увеличение ценности содержащейся в системе информации. Очевидно, что ценностью обладает лишь избыточная информация, связанная с незаменимыми элементами. Избыточная информация — это повторная информация, которая также играет важную роль, уменьшая вероятность разрушения ценной информации шумом при ее передаче. С этой точки зрения любая аperiodическая система содержит значительно большее число незаменимых элементов, а следовательно, большее количество ценной избыточной информации, чем имеющий тот же брутто-состав периодическая система, где элементы взаимозаменяемы.

Ценность информации определяют по степени избыточности (или незаменимости) сообщения. Например, количество информации, закодированной последовательностью из n кодирующих нуклеотидов общего типа (аденин, гуанин, тимин, цитозин), в цепи ДНК равно

$$I_1 = \log_2 4^n = 2n \text{ бит.}$$

Однако на следующем уровне, в белковой цепи, количество содержащейся информации уменьшится по сравнению с уровнем ДНК, поскольку каждый из 20 аминокислотных остатков кодируется тремя нуклеотидами. Поэтому реальное количество информации в белковой цепи, синтезированной на n нуклеотидах, равно

$$I_2 = \log_2 20^{n/3} = 1,44n \text{ бит.}$$

Таким образом, первоначальное количество информации низшего уровня (ДНК) уменьшается на более высоком уровне (белок). В данном случае это обусловлено особенностью “триплетного” кода живых организмов на планете Земля: один и тот же аминокислотный остаток кодируется разными кодонами, причем общее число кодонов $4^3 = 64$ больше числа аминокислот (их всего 20). На следующем уровне возможны замены некоторых аминокислот другими без существенных изменений свойств белка. Тем самым число действительно незаменимых аминокислот уменьшается ($N < 20$), а количество информации I_3 на этом уровне соответственно падает:

$$I_3 = \log_2 N^{n/3} < \log_2 20^{n/3} = I_2.$$

При этом, например, на участке ДНК из 600 нуклеотидов заключена информация $I_{\text{ДНК}} = \log_2 4^{600} = 1200$ бит, а информация $I_{\text{Б}}$ в первичной последовательности белка, синтезированной на этом участке и содержащей 200 аминокислот, уже меньше и составляет $I_{\text{Б}} = \log_2 20^{200} = 860$ бит.

Разница $\Delta I = I_{\text{ДНК}} - I_{\text{Б}} = 340$ бит является избыточной и самостоятельной ценности не представляет. Таким образом, каждый последующий уровень организации структуры, хранящей биологическую информацию, уменьшает количество незаменимой информации. Отсюда следует, что на более высоких уровнях организации возрастает ценность содержащейся в их элементах информации по сравнению с первоначальной информацией низшего уровня. Это уменьшение количества информации 1-го низшего уровня можно заменить уменьшением числа элементов следующего уровня. Тем самым ценность элемента информационного сообщения на более высоком уровне повышается по сравнению с низшим, что может быть определено как повышение степени незаменимости этого элемента.

Полагают, что эволюция живых организмов на Земле и принцип естественного отбора по Дарвину самым непосредственным образом связаны с возможностью закрепления ценной (например, для выживания системы) биологической информации, возникающей в ходе спонтанных мутаций наследственного аппарата организмов на молекулярном уровне.

19.6. Рецепция и возникновение информации в динамических системах

Основным условием восприятия информации является способность рецепторной системы переходить в одно из возможных устойчивых состояний вследствие полученной информации. Иными словами, информационная система должна быть мультистационарной. При этом число устойчивых стационарных состояний $\Omega_{\text{стац.сост}}$ определяет информационную емкость системы, т.е. максимальное количество информации I_{max} , которое система может акцептировать:

$$I_{\text{max}} = \log_2 \Omega_{\text{стац.сост}}. \quad (19.4)$$

Принципиальное отличие (19.4) от формулы (19.1) состоит в том, что в (19.1) характеристика микросостояний Ω включает мгновенные значения координат и импульсов всех атомов системы. Информация, связанная с Ω , называется **микроинформацией**

I_{mic} . Однако в системе из микросостояний информация не может запоминаться и храниться сколько-нибудь длительное время, поскольку, попав в любое из микросостояний, система тут же выйдет из него в результате неустойчивости.

Поэтому для рецепции, запоминания и хранения такой информации необходимо произвести определенную работу по существенному изменению состояния системы, вследствие которой система перейдет в одно из устойчивых состояний, потеряв при этом часть энергии в процессах диссипации. В результате затраты энергии повысится энтропия всей системы на величину, превышающую количество сохраненной информации. Таким образом, все **информационные системы обладают диссипативными свойствами**, за счет которых может происходить переход на выделенные детерминистские степени свободы, сохраняющиеся в течение длительного времени. Именно здесь и осуществляется превращение микроинформации I_{mic} в макроинформацию I_{mac} , которую система запоминает, а затем может передать другим акцепторным системам. В реальных информационных системах характерное время для запоминания зависит от их конструкции, температуры и свободной энергии. В биологии особую важность имеет запоминание и хранение информации в молекулярных системах, обладающих микроскопическими размерами, т.е. в системах, в которых при нормальных температурах тепловые флуктуации обычно вызывают неустойчивость микроскопических движений.

Для демонстрации явления рецепции в качестве простого примера рассмотрим поведение перемещающихся шаров в корзине, используемой в лотерее. В корзине сделано несколько лунок, и выигрыш определяется шаром, попавшим случайно в одну из них. Физическая энтропия в этой системе связана только с быстро релаксирующими степенями свободы, а их поведение определяется шарами в корзине и не зависит от того, находится шар в лунке или нет. Однако если в первом случае количество информации равно нулю, то во втором, когда определенный шар лежит в лунке, количество информации уже равно I_{max} . Таким образом, рецепция информации возникает при попадании шара в определенную лунку. Это требует выполнения некоторой работы (W) и сопровождается переходом энергии в теплоту, что и делает рецепцию необратимой. При этом физическая энтропия системы увеличивается на W/T , намного превышающую возникшую информацию: $W/T \gg I_{\text{max}}$. Время запоминания здесь определяется временем нахождения шара в лунке, которое зависит как от высоты барьера, так и от частоты самопроизвольных термических осцилляций шара внутри лунки (с точки зрения приближения шара к барьеру лунки). Ясно, что при достаточной глубине лунки ($\gg kT$) время пребывания шара в лунке

многократно превышает период термических осцилляций. Увеличение частоты термических осцилляций шара внутри лунки, т.е. увеличение *мощности* фактора, инициирующего перескок шара в другую лунку, может привести к потере информации даже при небольших временах наблюдения и достаточно глубокой лунке (см. разд. 18.5).

Следует отметить, что указанные ограничения на минимально необходимый энергетический барьер, требуемый для хранения и чтения информации, приводит к ограничению на принципиально достижимую производительность ЭВМ вследствие повышения удельной мощности тепловыделения элементами ЭВМ при увеличении рабочей частоты логических операций, т.е. производительности ЭВМ.

В молекулярных системах сохранение определенной последовательности нуклеотидов (информации I_{\max}) зависит прежде всего от химической стабильности молекулы ДНК. Информационная емкость определяется числом определенных комбинаций нуклеотидов, а не числом микросостояний, включающих колебания всех атомов цепочки ДНК. Само образование макроинформации здесь сопряжено с работой и затратой энергии в процессе биосинтеза молекулы ДНК. Точно так же реализация этой информации возможна при затрате энергии в процессах трансляции информации и синтеза белковой цепи.

Интересно, что синтез и репликация ДНК основаны на разрыве *водородных связей*, энергия которых является оптимальной для записи биологической информации. Если бы были задействованы более прочные (ковалентные) связи, то “лунка” оказалась бы слишком глубокой — считывание и воспроизведение информации за разумные времена были бы затруднены. Более слабые (ван-дер-ваальсовы) связи приводили бы к быстрой утрате информации.

Таким образом, любая информационная система обязана включать статистическую и динамическую подсистемы. С ними соответственно связаны физическая энтропия как мера множества не запоминаемых системой микросостояний и макроинформация как мера множества тех состояний, о пребывании в которых система должна помнить.

Возникновение первичной информации нередко носит случайный характер (номер лунки, комбинация нуклеотидов). Однако, возникнув в системе, случайная информация запоминается и тем самым может приобрести ценность и смысл. Принцип запоминания “случайного выбора” лежит в основе возникновения биологической информации. Именно рецепция и использование содержащейся в биополимерах информации в реальных биологических процессах придают ей биологическую ценность и определяют роль

биологических упорядоченности и организации. В свою очередь в ходе процессов естественного отбора и “борьбы за существование” репликация организмов может отбирать и закреплять ценную информацию, необходимую для жизнедеятельности. Возможно и обучение — отбор из внешней среды ценной для жизнедеятельности информации, которая не передается при репликации организмов. Это достигается за счет соответствующего устройства рецепторных систем, которые пропускают только ценную информацию и предотвращают ненужные ответные реакции организма, не пропускаая информацию, лишенную для него ценности.

Возможно, что некоторые заболевания, возникающие в зрелом и пожилом возрасте и связанные с нарушением деятельности синтетического аппарата организма, происходят именно из-за сбоев в процессах передачи и хранения биологической информации, отобранных природной эволюцией исходя из необходимости гарантировать бесбойное использование этой информации лишь конечное время, требуемое для воспроизводства потомства себе подобных.

19.7. Самостоятельное упражнение

1. Оценить минимальную тепловую мощность, диссипируемую компьютером, обеспечивающим скорость операций 10 Мерафлоп в секунду.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Части первая и вторая

- Бажин Н.М., Иванченко В.А., Пармон В.Н.* Термодинамика для химиков. Новосибирск: НГУ, 1999. 145 с.
- Пармон В.Н., Иванченко В.А.* Основы химической термодинамики. Новосибирск: НГУ, 1998, Т. 1. 164 с. Т. 2. 220 с.
- Толкачев В.А., Большаков В.В.* Химическая термодинамика. Новосибирск: НГУ, 1993. 160 с.
- Герасимов Я.И.* Курс физической химии. Том I и II. М.: Химия, 1973. 592 с., 623 с.
- Карапетьянци М.Х.* Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975. 583 с.
- Кнорре Д.Г., Крылова Л.Ф., Музыкантов В.С.* Физическая химия. М.: Высшая школа, 1990. 328 с.
- Голиков Г.А.* Руководство по физической химии. М.: Высшая школа, 1988. 383 с.
- Даниэльс Ф., Олберти Р.* Физическая химия. М.: Мир, 1978. 645 с.
- Еремин Е.Н.* Основы химической термодинамики. М.: Высшая школа, 1978. 391 с.
- Фридрихсберг Д.А.* Курс коллоидной химии. СПб: Химия, 1995. 400 с.
- Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1992. 1 изд. М.: Изд-во МГУ, 1982. 414 с.
- Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1982. 400 с.
- Смирнова Н.А.* Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высшая школа, 1982. 456 с.
- Древинг В.П., Калашников Я.А.* Правило фаз. М.: МГУ, 1964. 455 с.
- Полторак О.М.* Термодинамика в физической химии. М.: Высшая школа, 1991. 319 с.
- Хачкарузов Г.А.* Основы общей и химической термодинамики. М.: Высшая школа, 1979. 272 с.
- Антропов Л.И.* Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа, 1973. 510 с.
- Скорчеллетти В.В.* Теоретическая электрохимия. Л.: Химия, 1974. 563 с.

Часть третья

- Рубин А.Б.* Биофизика. Т. 1: Теоретическая биофизика. М.: Высшая школа, 1987. 319 с.
- Рубин А.Б.* Термодинамика биологических процессов. М.: Изд-во МГУ, 1976. 239 с.
- Базаров И.П.* Термодинамика. М.: Высшая школа, 1991. 376 с.
- Базаров И.П., Геворкян Э.В., Николаев П.Н.* Неравновесная термодинамика и физическая кинетика. М.: Изд-во МГУ, 1989. 240 с.
- Гленсдорф П., Пригожин И.* Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973. 500 с.
- Стратонович Р.Л.* Нелинейная неравновесная термодинамика. М.: Наука, 1985. 480 с.
- Дьярмати И.* Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы. М.: Мир, 1974. 404 с.
- Кайзер Дж.* Статистическая термодинамика неравновесных процессов. М.: Мир, 1990. 608 с.
- Пармон В.Н.* Введение в термодинамику неравновесных (необратимых) процессов. Новосибирск: Изд-во НГУ, 1998. 150 с.
- Пригожин И., Стенгерс И.* Порядок из хаоса. М.: Прогресс, 1986. 432 с.
- Кеплен С.Р., Эсиг Э.* Биоэнергетика и линейная термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1986. 382 с.
- Булатов Н.К., Лундин А.Б.* Термодинамика необратимых физико-химических процессов. М.: Химия, 1984. 334 с.
- Окунев А.Г., Пармон В.Н.* Использование термодинамической записи кинетических уравнений для анализа обратимых процессов. Функционал стационарного состояния//Кинетика и катализ. 1997. Т. 38. С. 644.
- Фокс Р.* Энергия и эволюция жизни на Земле. М.: Мир, 1992. 216 с.
- Эбелинг В., Энгель А., Файстель Р.* Физика процессов эволюции. М.: УРСС, 2001. 325 с.
- Эйген М.* Самоорганизация материи и эволюция биологических макромолекул. М.: Мир, 1973.
- Эйген М., Винклер Р.* Игра жизни. М.: Мир, 1979. 96 с.
- Боресков Г.К.* Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. С. 185—192.
- Боресков Г.К.* Катализ. Вопросы теории и практики. Новосибирск: НГУ, 1987. 536 с.
- Николис Г., Пригожин И.* Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979. 512 с.