

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**Т. А. Шичкова**

# **ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ**

**В 2-х частях**  
**Часть 1. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**  
**(IV семестр обучения)**

**Тексты лекций для студентов**  
**специальности 1-48 01 05**  
**«Химическая технология**  
**переработки древесины»**

Минск 2013

УДК 544(075.8)(07.034.44)

ББК 24.5я73

Ш65

Рассмотрены и рекомендованы редакционно-издательским советом университета

**Р е ц е н з е н т ы:**

доктор химических наук, профессор,  
заведующий кафедрой электрохимии БГУ

*Е. А. Стрельцов;*

кандидат химических наук, доцент,  
ведущий научный сотрудник лаборатории химии  
тонких пленок НИИ ФХП БГУ

*Л. И. Степанова*

**Шичкова, Т. А.**

Ш65

Физическая и коллоидная химия. В 2 ч. Ч. 1. Физическая химия (IV семестр обучения) : тексты лекций для студентов специальности 1-48 01 05 «Химическая технология переработки древесины» / Т. А. Шичкова. – Минск : БГТУ, 2013. – 163 с.

Тексты лекций, представленные в первой части данного издания, включают теоретический материал по разделу «Физическая химия» дисциплины «Физическая и коллоидная химия», читаемый в IV семестре для студентов 2-го курса специальности 1-48 01 05 «Химическая технология переработки древесины».

Теоретический материал, изложенный в данной работе, охватывает некоторые основные темы таких разделов, как «Основы химической термодинамики», «Фазовое равновесие и растворы неэлектролитов», «Электрохимия», и может быть использован студентами всех специальностей, изучающими дисциплину «Физическая химия», при подготовке к лекционным, лабораторным, практическим занятиям, а также к зачету и экзамену.

**УДК 544(075.8)(07.034.44)**

**ББК 24.5я73**

© УО «Белорусский государственный  
технологический университет», 2013

© Шичкова Т. А., 2013

# ПРЕДИСЛОВИЕ

Курс «**Физическая и коллоидная химия**» завершает цикл изучения фундаментальных химических дисциплин (неорганической, аналитической и органической химии) студентами специальности 1-48 01 05 «Химическая технология переработки древесины» в технологическом вузе. Важность этого курса для студентов-технологов неоспорима, ведь «Физическая и коллоидная химия» является теоретической основой самых разнообразных технологических процессов и производств, и особенно тех, в которых имеют дело с дисперсными, т. е. гетерогенными, системами, поведение которых обусловлено коллоидно-химическими закономерностями и отличается большим разнообразием поверхностных явлений.

**Физическая химия** изучает взаимосвязь химических процессов и физических явлений, которые их сопровождают, устанавливает закономерности между химическим составом, строением веществ и их свойствами, исследует механизм и скорость химических реакций. Физическая химия – это наука, которая с помощью теоретических и экспериментальных методов химии и физики объясняет закономерности протекания химических процессов и условия достижения химического равновесия. Физическая химия, являясь теоретической основой любой химической технологии, дает обширный математический аппарат для вычисления различных характеристик химических процессов любого профиля, позволяет оценить возможность их протекания и условия для достижения максимального выхода продуктов.

**Коллоидная химия** изучает дисперсные системы и поверхностные явления, протекающие на границе раздела фаз в этих дисперсных системах. Следует отметить, что практически нет производства, не связанного с дисперсными (гетерогенными) системами, в которых решающую роль играют поверхностные явления. Именно коллоидная химия позволяет объяснить закономерности протекания гетерогенных процессов химической технологии, в которых системы находятся в виде суспензий, паст, эмульсий, порошков, аэрозолей и т. д. На каждой стадии в подобных производствах приходится сталкиваться с капиллярными и электрическими явлениями, с адсорбцией и адгезией, смачиванием и растеканием, с коагуляцией, структурообразованием и многими другими. В связи с этим коллоидную химию можно было бы назвать физической химией дисперсных систем.

Несомненно, без знания физической и коллоидной химии невозможно дальнейшее развитие перспективных научных направлений и современных отраслей химической промышленности.

Усвоение вопросов, изложенных в типовой и рабочей программах, безусловно, требует систематической проработки теоретического материала. Причем среди широкого спектра теоретического материала тексты лекций и работа с ними занимают основное место. Именно в лекциях сосредоточены и сформулированы основные положения и законы, которые помогают студенту не только уловить суть описываемых явлений, но и найти верное направление поиска соответствующего теоретического материала по изучаемым темам в учебной и научной литературе.

В соответствии с учебным планом специальности, на изучение дисциплины «Физическая и коллоидная химия» для очной формы обучения отводится 410 часов, из которых 272 являются аудиторными. При этом лекционные занятия составляют 102 часа, в том числе 34 часа в IV и 68 часов – в V семестре. Кроме лекционных, лабораторных и практических занятий по дисциплине, учебный план также предполагает активную самостоятельную работу, на которую для каждого студента в двух семестрах предусмотрено 138 часов. Для контроля за самостоятельной работой студентов в течение семестра планируется проведение теоретических коллоквиумов по основным разделам лекционного курса.

Следует отметить, что, в соответствии с учебным планом, количество часов, отводимых на лекционные занятия в IV семестре, вдвое меньше, чем в V семестре, поэтому запланированная как материал IV семестра 1-я часть данного издания не охватывает весь раздел «Физическая химия». Теоретический материал по данному разделу будет изложен еще во 2-й части текстов лекций вместе с разделом «Коллоидная химия».

В первой части текстов лекций изложены следующие темы: «Первое и второе начала термодинамики», «Химическое равновесие», «Фазовое равновесие и растворы неэлектролитов», «Растворы электролитов», «Электропроводность растворов электролитов».

Содержание предлагаемых лекций соответствует требованиям типовой учебной программы для учреждений высшего образования по специальности 1-48 01 05 «Химическая технология переработки древесины» (регистрационный № ТД-І.107/тип.). Данный материал призван облегчить студентам подготовку к занятиям и экзамену по изучаемой дисциплине.

# Лекция 1

## ТЕМА: ОБЩЕЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ

### § 1. Предмет и задачи физической химии

**Физическая химия – это наука, которая объясняет закономерности протекания химических процессов и сопутствующих им физических явлений с помощью теоретических и экспериментальных методов физики.** Она также широко использует для этих целей теоретические и экспериментальные методы химии и свои собственные методы, разработанные в ходе развития науки.

Название «физическая химия» и определение ее содержания впервые были даны М. В. Ломоносовым, который в 1752 г. начал читать лекции по физической химии и написал первый учебник «Истинная физическая химия для учащейся молодежи». Важнейшие теоретические и экспериментальные исследования М. В. Ломоносова привели его к открытиям, которые и сейчас не потеряли своего значения.

#### **К основным задачам физической химии можно отнести:**

- установление связи между строением вещества и его реакционной способностью;
- изучение и объяснение закономерностей, определяющих возможность (направленность) протекания процесса;
- изучение механизма химических реакций и скорости их протекания, влияния на них различных факторов;
- определение условий для получения максимального выхода продуктов.

Эти и многие другие вопросы изучаются в **основных разделах физической химии:**

- строение вещества;
- химическая термодинамика;
- фазовое равновесие;
- учение о растворах;
- электрохимия;
- химическая кинетика и катализ.

Физическая химия является теоретической основой любой химической технологии, т. к. позволяет решать задачи эффективного управления производством, предсказывать результаты процессов в тех или иных условиях и выясняет, как надо изменить последние, чтобы процесс шел в желаемом направлении с наименьшими затратами и максимальным выходом нужных продуктов.

Установленные физической химией закономерности протекания сложных и взаимосвязанных явлений, а также разработанные методы решения общих и конкретных проблем используют все науки: химические, физические, биологические, медицинские, геологические, сельскохозяйственные и многие технические. Это доказывает общенаучное значение физической химии.

## § 2. Понятие о химической термодинамике

Вместе с появлением тепловых машин на рубеже XVIII и XIX веков появляется такая наука, как техническая термодинамика. Ее задачи в то время сводились к изучению закономерностей превращения теплоты в механическую работу, отсюда и происходит название от двух греческих слов:

**«термо» (температура) и «динамика» (работа).**

По мере развития науки и расширения научных знаний были открыты и другие новые виды энергии, такие как *электрическая, ядерная, химическая*. Обобщением закономерностей взаимного превращения различных видов (форм) энергии и изучением полученных законов занимается классическая термодинамика.

**Химическая термодинамика**, являющаяся важнейшим разделом физической химии, применяет законы классической термодинамики к химическим явлениям и процессам. Она изучает тепловые эффекты химических реакций, состояние химического равновесия, определяет возможность, направленность и полноту протекания химических реакций, определяет наиболее благоприятные условия для осуществления термодинамически возможного процесса и условия, при которых можно свести к минимуму все побочные процессы и др.

Химическая термодинамика является теоретической основой любой химической технологии, поскольку ее законы используются для количественного описания всех химических процессов, сопровождающихся взаимными превращениями различных видов энергии или энергетическими затратами.

Химическая термодинамика базируется на трех законах, или началах, термодинамики. Эти законы являются постулатами, т. е. не требуют

доказательств, поскольку получены в результате обобщения человеческого опыта. Путем логических рассуждений и математических выводов из данных законов сформулированы многочисленные следствия.

Эти законы и следствия лежат в основе строгого описания окружающего нас мира.

### **§ 3. Принцип термодинамического метода**

Для теоретического обобщения экспериментального материала, создания стройной системы представлений о свойствах исследуемых веществ физическая химия пользуется тремя независимыми методами теоретической физики: квантово-механическим, термодинамическим и статистическим. Каждому из них отвечает свой круг понятий, законов, экспериментальных методик. Один из них – термодинамический метод – используется в химической термодинамике.

**Термодинамический метод** базируется на законах термодинамики и применяется только к системам, состоящим из большого числа частиц, т. е. к макросистемам. Поэтому законы термодинамики нельзя применять ни к отдельно взятой частице или молекуле, ни ко всей бесконечной Вселенной.

Особенность метода состоит в том, что он не рассматривает молекулярную структуру вещества, его не интересует характер сил взаимодействия между молекулами (частицами) системы, механизм процесса и его скорость.

Метод оперирует усредненными характеристиками множества частиц как единого целого. В этом абстрагировании от свойств отдельных частиц заключается некая ограниченность (слабость) метода.

С другой стороны, это же абстрагирование дает возможность рассматривать все процессы и явления с единых позиций независимо от полноты наших сведений о составе и строении частиц системы, и в этом состоит уникальность термодинамического метода, или сильная сторона термодинамики.

### **§ 4. Основные понятия и определения химической термодинамики**

Химическая термодинамика оперирует следующими основными понятиями и определениями.

**Термодинамическая система** – это тело или группа взаимодействующих тел, выделенных нами из окружающей среды мысленной или реальной границей.

Исходя из характера взаимодействия системы с окружающей средой, различают следующие ее виды:

- **открытая** – это система, которая может обмениваться с окружающей средой всем: и энергией ( $U$ ), и веществом ( $m$ );
- **закрытая** – это система, которая может обмениваться только энергией, а ее масса остается постоянной ( $m = \text{const}$ );
- **изолированная** – это система, которая не обменивается ни энергией, ни веществом и ее объем остается постоянным ( $U = \text{const}, m = \text{const}, V = \text{const}$ ).

Изолированная система – понятие абстрактное и используется лишь для моделирования термодинамических процессов. (Очевидно, что нельзя создать оболочку, исключаящую всякое взаимодействие (обмен) с окружающей средой).

**Термодинамические параметры** – это свойства, характеризующие систему. Термодинамический **параметр состояния** – это свойство, численное значение которого не зависит от способа достижения данного состояния. В качестве параметров состояния обычно выбирают свойства, которые легко определяются экспериментально: объем  $V$ , давление  $P$ , температуру  $T$ , концентрацию  $c$  или др.

**Знать состояние системы – это значит знать численные значения ее термодинамических параметров.**

Часто многие параметры зависят друг от друга, т. е. связаны между собой математическими соотношениями. Уравнение, связывающее между собой основные параметры, называют **уравнением состояния**.

Например, уравнение состояния идеального газа Менделеева – Клапейрона:

$$PV = nRT.$$

Благодаря уравнению состояния не надо знать все параметры для описания системы, а достаточно знать только некоторые или независимые (мы их определяем или задаем). Остальные, т. е. зависимые, можно найти из уравнения связи.

Следует различать параметры **внутренние** (системы) и **внешние** (среды). При этом параметры также могут зависеть (или нет) от массы системы.

**Интенсивные параметры** – не зависят от массы системы и при объединении систем выравниваются (температура  $T$ , давление  $P$ , концентрация  $c$  и др.).

**Экстенсивные параметры** – зависят от массы системы и при объединении систем складываются, т. е. обладают свойством аддитивности (объем  $V$ , внутренняя энергия  $U$ , энтропия  $S$  и др.).



**Термодинамический процесс** – это переход системы из одного состояния в другое или это изменение численного значения хотя бы одного из параметров системы.

**Циклическим** называют процесс, при котором система, пройдя ряд состояний, возвращается в исходное, с теми же значениями параметров.

Термодинамические процессы также бывают:

– **самопроизвольные**, когда протекают без вмешательства извне (без подвода энергии). Например, теплопередача, смешение газов, растворение и т. п. В результате самопроизвольного процесса, например, в изолированной системе, устанавливается равновесие, из которого система сама по себе выйти не может.

– **несамопроизвольные**, которые для своего протекания требуют затрат энергии извне. Например, разделение газов. В результате их протекания система переходит в неравновесное состояние, которое является термодинамически неустойчивым.

Химическая термодинамика делит все процессы на две группы:

– **обратимые** – это процессы, которые могут быть проведены в обратном направлении «без следов» в окружающей среде (выделение энергии, массы и т. д.);

– **равновесные** – процессы, протекающие через непрерывный ряд состояний равновесия системы с окружающей средой.

В термодинамике понятия «обратимый» и «равновесный» процессы – практически идентичны по смыслу. Действительно, чтобы при протекании процесса не оставалось следов в окружающей среде, процесс должен протекать так, чтобы в каждый момент система и среда находились в термодинамическом равновесии.

Постоянство какого-либо параметра при протекании термодинамического процесса означает, что мы имеем **изотермический** ( $T = \text{const}$ ), **изобарический** ( $P = \text{const}$ ), **изохорический** ( $V = \text{const}$ ), **адиабатический** (нет теплообмена) и другие процессы.

## § 5. Функции состояния и функции процесса

Термодинамический процесс, или переход системы из одного состояния в другое, может протекать при различных условиях или через несколько стадий, т. е. протекать по разным путям.

Термодинамический параметр (свойство), изменение которого не зависит от пути перехода системы, называется **функцией состояния**.

Величина функции состояния определяется только данным состоянием системы, а не тем, каким способом это состояние достигнуто.

Пусть  $\Phi$  – функция состояния, тогда в соответствии с определением, ее изменение по путям 1, 2, 3 и т. д. будет одинаковым, независимо от условий и количества стадий в каждом из путей протекания процесса:

$$\Delta\Phi = \Delta\Phi_1 = \Delta\Phi_2 = \Delta\Phi_3,$$

или в обратимом и необратимом процессах:

$$\Delta\Phi_{\text{обр.}} = \Delta\Phi_{\text{необр.}}$$

Примеры функций состояния: внутренняя энергия  $U$ , энтальпия  $H$ , энтропия  $S$ , энергия Гиббса  $G$ , давление  $P$ , объем  $V$  и др.

Рассмотрим **свойства функции состояния**.

1. Бесконечно малое изменение функции состояния является полным дифференциалом  $d\Phi$ , и поэтому при интегрировании получаем:

$$\int_1^2 d\Phi = \Phi_2 - \Phi_1 = \Delta\Phi. \quad (1)$$

(Определенный интеграл от полного дифференциала не зависит от пути интегрирования).

2. Если функция  $\Phi$  зависит от двух переменных, то ее полный дифференциал может быть представлен как сумма двух частных производных этой функции по каждой из переменных. Например, если  $\Phi = \Phi(x, y)$ , то имеем:

$$d\Phi = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial y}\right)_x dy. \quad (2)$$

Вспомним физический смысл любой производной.

Например,  $\left(\frac{\partial\Phi}{\partial x}\right)_y$  показывает:

а) характер зависимости функции от переменной, а именно как  $\Phi$  зависит от  $x$ . Например, если производная  $> 0$ , то функция  $\Phi$  возрастает, если же  $< 0$ , то функция  $\Phi$  убывает;

б) насколько изменяется величина  $\Phi$  при изменении  $x$  на единицу при  $y = \text{const}$ . Численное значение данной производной равно изменению  $\Phi$ , которое наблюдается при изменении  $x$  на 1 при  $y = \text{const}$ .

Величина  $\left(\frac{\partial\Phi}{\partial x}\right)_y dx$  характеризует бесконечно малое изменение  $\Phi$

при бесконечно малом изменении параметра  $x$  на  $dx$  при  $y = \text{const}$ . Численное значение указанной величины равно изменению  $\Phi$  при изменении  $x$  на  $\Delta x$  при  $y = \text{const}$ .

Величина  $d\Phi$ , рассчитанная по уравнению (2), выражает бесконечно малое изменение функции состояния в результате бесконечно малого изменения каждого из параметров:  $x$  на  $dx$  и  $y$  на  $dy$ .

3. В циклическом процессе изменение любой функции состояния равно нулю. Это означает, что интеграл по замкнутому контуру от полного дифференциала функции состояния равен нулю:

$$\oint d\Phi = \Phi_1 - \Phi_1 = 0. \quad (3)$$

Термодинамический параметр (свойство), величина которого зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое (пути процесса), называется **функцией процесса**.

Функциями процесса являются, например, теплота  $Q$  и работа  $A$ . Для функции процесса говорят только о ее количестве или величине в данном процессе, но не об ее изменении.

Рассмотрим **свойства функции процесса**.

Пусть  $Z$  – функция процесса.

1. Бесконечно малая величина функции процесса не является полным дифференциалом и обозначается как  $\delta Z$  («дельта»  $Z$ ). Например,  $\delta Q$  – бесконечно малое количество теплоты, или элементарная теплота, а  $\delta A$  – бесконечно малое количество работы, или элементарная работа.

Поэтому для функции процесса имеем:

$$\int_1^2 \delta Z = Z. \quad (4)$$

2. Для многостадийного процесса полная величина функции процесса равна сумме ее бесконечно малых количеств на каждом участке пути. (Например, полная теплота равна сумме элементарных теплот и т. п.). Поэтому имеем:

$$\int \delta Z = \sum \delta Z_i = Z. \quad (5)$$

3. В циклическом процессе величина функции процесса не равна нулю:

$$\oint \delta Z \neq 0 \quad \text{или} \quad \oint \delta Z = Z \quad (6)$$

или для многостадийного процесса

$$\oint \delta Z = \sum \delta Z_i = Z.$$

## § 6. Внутренняя энергия системы. Способы ее изменения. Теплота и работа

Неотъемлемым свойством материи является движение, а количественной характеристикой движения является энергия. Так, утверждение классиков «*пока существует материя, существует и энергия*» известно каждому из нас.

Термин «энергия» впервые ввел Клаузиус в 1864 г.

**Энергия – это количественная мера различных форм движения, это характеристика объективной реальности.**

Полная энергия  $U$  любой системы или тела складывается из трех основных видов: потенциальной  $U_{\text{пот.}}$ , кинетической  $U_{\text{кин.}}$  и внутренней  $U_{\text{вн.}}$ . Потенциальная энергия определяется действием на систему (тело) потенциальных полей. Кинетическая энергия зависит от скорости перемещения системы (тела) в пространстве. Внутренняя энергия обусловлена энергией всех составляющих систему (тело) частиц.

Химическая термодинамика изучает системы, находящиеся в состоянии покоя ( $U_{\text{кин.}} = 0$ ), и в отсутствие потенциальных полей ( $U_{\text{пот.}} = 0$ ). Общая энергия такой системы представляет собой только внутреннюю энергию:  $U = U_{\text{вн.}}$ .

$U_{\text{вн.}}$  – это энергия, которая определяется всеми видами движения составляющих систему частиц. Например, если частицами системы являются молекулы, атомы или ионы, то  $U_{\text{вн.}}$  включает: энергию вращательного и поступательного движения атомов и молекул, колебательного движения атомов и их групп, энергию электронов, ядер и т. д.

Здесь и далее полную энергию системы, включающую только внутреннюю, будем обозначать « $U$ ».

К основным свойствам внутренней энергии  $U$  следует отнести:

- $U$  – **функция состояния** (см. свойства функции состояния).
- $U$  **не имеет точки отсчета**, т. е. нет состояния, в котором бы величина  $U$  равнялась нулю: даже при абсолютном нуле Кельвина в любом реальном теле сохраняются так называемые нулевые колебания частиц. Следовательно, нельзя рассчитать абсолютную величину  $U$  ни для одного материального тела, а можно рассчитать только ее изменение  $\Delta U$  в каком-либо процессе.
- $U$  – **экстенсивная величина**, т. е. зависит от массы системы и с увеличением массы увеличивается.
- $U$  системы измеряется в джоулях (Дж).

Внутренняя энергия  $U$  неизолированной системы может изменяться в результате взаимодействия системы с окружающей средой или с другой системой.

Для закрытой системы это взаимодействие может осуществляться только двумя способами, а именно посредством:

- теплообмена;
- совершения работы.

В открытой системе существует и массообмен, который также может влиять на величину энергии.

Следовательно, теплообмен и работа – это способы изменения внутренней энергии в закрытой системе (см. далее § 7 уравнение (3)).

**Теплообмен** – это способ изменения  $U$ , при котором энергия передается в результате хаотического столкновения частиц (молекул) двух соприкасающихся систем (или системы со средой). Мерой переданной в результате теплообмена энергии является количество теплоты  $Q$ . Принято считать, что если теплота подводится к системе, то  $Q > 0$  (в этом случае энергия системы увеличивается), и если теплота выделяется или отводится от системы, то  $Q < 0$  (энергия системы при этом уменьшается).

**Работа** – это способ изменения  $U$ , при котором энергия передается либо в результате упорядоченного движения частиц, составляющих систему (как, например, при совершении электрической работы), либо самой системы (механическая и другие виды работы), происходящих под действием каких-либо сил. Мерой переданной в результате совершения работы энергии является количество работы  $A$ . Считается, что если работа совершается самой системой против внешних сил, то  $A > 0$  (в этом случае энергия системы уменьшается), если же работа совершается над системой, то  $A < 0$  (энергия системы при этом увеличивается).

Примерами различных видов работ являются: *объемная работа* (работа расширения или сжатия газа)  $\delta A = PdV$ ; *механическая работа*  $\delta A = FdL$ ; *работа по образованию новой поверхности*  $\delta A = -\sigma dS_{\text{пов}}$ . Любая работа может быть представлена как произведение интенсивного параметра ( $P$ ,  $F$ ,  $\sigma$  и т. п.) на изменение экстенсивного параметра ( $dV$ ,  $dL$ ,  $dS_{\text{пов}}$  и т. п.).

**Работа и теплота являются функциями процесса и обладают всеми ее свойствами.**

Ⓚ Пусть система совершает переход из состояния (1) в состояние (2).

Чему равны интегралы:  $\int_1^2 dU$ ,  $\int_1^2 \delta A$  и  $\int_1^2 \delta Q$ ? Поясните, из каких свойств

указанных функций это вытекает. Как записать решение каждого из этих интегралов для циклического процесса?

## Лекция 2

# ТЕМА: ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

### § 7. Определение и формулировки первого (I) закона термодинамики

Первый закон, или первое начало, термодинамики вытекает из всеобщего закона сохранения энергии, а именно: «энергия не возникает из ничего и не исчезает бесследно, она лишь переходит из одной формы в другую в строго эквивалентных количествах».

Всеобщий закон сохранения энергии является универсальным, т. е. он применим ко всем системам. Первое начало термодинамики по существу есть выражение всеобщего закона, но в применении только к макросистемам (вспомним, какие системы изучает химическая термодинамика). Являясь постулатом, I закон устанавливает взаимосвязь между внутренней энергией  $U$ , теплотой  $Q$  и работой  $A$  и утверждает, что:

**теплота, подводимая к системе, идет на увеличение внутренней энергии системы и совершение системой работы над окружающей средой.**

Математическая запись I начала термодинамики имеет вид

$$Q = \Delta U + A, \quad (1)$$

где  $Q$  – это количество теплоты;  $\Delta U$  – изменение внутренней энергии;  $A$  – количество работы.

Для бесконечно малых (элементарных) процессов имеем

$$\delta Q = dU + \delta A, \quad (2)$$

где  $\delta Q$  – это бесконечно малое количество теплоты (элементарная теплота);  $dU$  – бесконечно малое изменение внутренней энергии;  $\delta A$  – бесконечно малое количество работы (элементарная работа).

Уравнения (1) и (2) представляют соответственно интегральный и дифференциальный вид записи первого закона. Очевидно, что выражение (1) может быть получено в результате интегрирования (2) с учетом свойств каждой из функций:

$$\int \delta Q = Q, \quad \int dU = \Delta U, \quad \int \delta A = A.$$

Из (1) можно выразить величину изменения внутренней энергии

$$\Delta U = Q - A. \quad (3)$$

Уравнение (3) подтверждает наличие двух способов изменения внутренней энергии в закрытой системе и показывает, что величина  $\Delta U$  будет тем больше, чем больше подводимая к системе теплота и меньше совершаемая системой работа (или чем меньше выделяемая теплота и больше совершаемая над системой работа).

Для изолированной системы, где отсутствует всякое взаимодействие со средой, т. е.  $\delta Q = 0$  и  $\delta A = 0$ , получим, что и  $dU = 0$ . Из этого следует, что  $U = \text{const}$ . Отсюда вытекает еще одно определение I закона:

**в любой изолированной системе полный запас энергии остается постоянным.**

Запишем первый закон для циклического процесса. Учитывая свойства рассматриваемых функций процесса  $Q$  и  $A$  и функции состояния  $U$ , в циклическом процессе будем иметь:

$$\oint \delta Q = Q, \quad \oint \delta A = A \quad \text{и} \quad \oint dU = 0, \quad (4)$$

и выражение I закона для циклического процесса примет вид

$$0 = Q - A \quad \text{или} \quad Q = A. \quad (5)$$

Действительно, изучение циклических процессов позволило открыть принцип количественной эквивалентности  $Q$  и  $A$ . Это значит, что, для совершения системой работы в циклическом процессе, необходимо, чтобы к системе подводилась теплота. Поэтому еще одной формулировкой первого закона является следующее утверждение:

**невозможно создать вечный двигатель первого рода, т. е. такое периодически действующее устройство, которое бы совершало работу без подвода энергии (теплоты) извне.**

Для открытых систем, где существует обмен не только энергией, но и массой (массообмен), I закон можно записать

$$dU = \delta Q - \delta A + dE_{\text{мас.}}, \quad (6)$$

где  $dE_{\text{мас.}}$  – это изменение энергии системы, обусловленное изменением массы системы (массообменом).

Следует отметить, что справедливость первого закона доказывается тем, что ни одно из его следствий не противоречит опытным данным!

## § 8. Полная работа и работа расширения

Запишем I закон термодинамики в дифференциальном виде

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

или в интегральном виде

$$Q = \Delta U + A. \quad (2)$$

Величина  $\delta A$  в уравнении (1) – элементарная полная работа (или полная работа на элементарном участке всего пути), а величина  $A$  в уравнении (2) – это полная работа, совершаемая системой или над ней. Полная работа  $A$  включает в себя:

- объемную работу  $A_{об.}$ ;
- сумму других видов работ  $\sum A'_i$ , среди которых могут быть механическая, электрическая и др.

**Полезной работой  $A'$  называют любую работу, кроме объемной.** Поэтому полная работа будет равна сумме объемной и всех видов полезных работ:

$$A = A_{об.} + \sum A'_i \quad \text{или} \quad \delta A = \delta A_{об.} + \sum \delta A'_i. \quad (3)$$

Объемная работа, или работа расширения (сжатия) газа, может быть рассчитана по формуле

$$\delta A_{об.} = PdV, \quad (4)$$

где  $P$  – это внешнее давление над поршнем, сжимающим газ.

С учетом всех возможных видов работ I закон термодинамики может быть записан в дифференциальном виде:

$$\delta Q = dU + PdV + \sum \delta A'_i, \quad (5)$$

или в интегральном виде:

$$Q = \Delta U + \int PdV + \sum A'_i. \quad (6)$$

Очень часто при протекании химических процессов единственной работой является объемная (работа расширения или сжатия газа), поэтому для таких процессов имеем:

$$Q = \Delta U + \int PdV. \quad (7)$$

Решение интеграла в уравнении (7), т. е. величина объемной работы, зависит от конкретных условий проведения процесса.

Например, если процесс протекает при:

- а)  $P = \text{const}$ , то  $\int \delta A = \int PdV = P \int dV = P\Delta V$ ;
- б)  $V = \text{const}$ , то  $dV = 0$  и  $\int \delta A = \int PdV = 0$ ;



в)  $T = \text{const}$ , то для термодинамически обратимого процесса ( $P_{\text{внеш.}} = P_{\text{газа}}$ ) и в случае идеального газа ( $P_{\text{газа}} = nRT/V$ ) получим  $\int \delta A = \int (nRT/V) dV = nRT \ln(V_2/V_1)$ .

Объемная работа будет положительной ( $\delta A_{\text{об.}} > 0$ ), если газ под поршнем расширяется ( $dV > 0$ ), в этом случае система сама совершает работу, и будет отрицательной ( $\delta A_{\text{об.}} < 0$ ), если газ сжимается ( $dV < 0$ ), т. е. работа совершается над системой.

*Учитывая сказанное, попробуем оценить величину работы расширения газа в вакууме.*

## **§ 9. Модель идеального газа. Внутренняя энергия реального и идеального газа**

Идеальный газ – это модель, в соответствии с которой газ должен обладать двумя признаками:

– **молекулы идеального газа не имеют собственного объема**, т. е. являются математическими точками. Это означает, что при сжатии идеального газа его объем становится равным нулю (в то время как для реального газа сжатие приводит к сжижению и  $V \neq 0$ );

– **молекулы идеального газа не взаимодействуют между собой**, т. е. их столкновения являются абсолютно упругими, и внутренняя энергия газа при этом не изменяется (что должно наблюдаться и при сжатии или расширении идеального газа).

Модель идеального газа – это абстракция, однако она очень важна для прогнозирования поведения реальных газов, упрощения некоторых расчетов, идеализации реальных процессов, протекающих с участием газов. Например, при низких давлениях (до 2÷5 атм) и повышенных температурах реальные газы ведут себя как идеальные, т. е. проявляют их свойства. При этих условиях для описания поведения реальных газов пользуются термодинамическими выражениями, применимыми к идеальным газам (например, уравнением состояния).

Уравнением состояния идеального газа является уравнение Менделеева – Клапейрона:

$$PV = nRT. \quad (1)$$

Идеальной газовой смесью называют смесь газов, каждый из которых подчиняется законам идеальных газов. К идеальной газовой смеси, как и к каждому ее компоненту, применимо уравнение состояния идеального газа. При отсутствии химического взаимодействия между компонентами общее давление идеальной газовой смеси равно сумме парциальных давлений компонентов:  $P_{\text{общ.}} = \sum p_i$ .

Газы, находящиеся в условиях, в которых для них неприменимы законы идеальных газов и уравнение состояния идеального газа, называются реальными.

Одним из уравнений состояния реального газа является, например, уравнение Ван-дер-Ваальса, которое для 1 моля имеет вид

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (2)$$

где  $a$  и  $b$  – это коэффициенты, которые определяются экспериментально и зависят от природы данного газа.

Внутренняя энергия газа  $U$  зависит от его объема  $V$  и температуры  $T$ , поэтому в общем случае можно записать

$$U = U(V, T). \quad (3)$$

Поскольку внутренняя энергия является функцией состояния, то ее полный дифференциал в соответствии с (3) может быть представлен как сумма двух частных производных:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT. \quad (4)$$

При этом производная  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$  численно равна изменению энергии газа при изменении его объема на единицу при  $T = \text{const}$  (размерность джоуль на метр кубический, Дж/м<sup>3</sup>), а производная  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$  численно равна изменению энергии при изменении температуры на единицу при  $V = \text{const}$  (размерность джоуль на кельвин, Дж/К).

Особенностью поведения идеального газа в соответствии с его признаками является отсутствие межмолекулярного взаимодействия, а это значит, что при его сжатии (расширении) энергия меняться не будет, т. е.

$$U \neq U(V) \quad \text{или} \quad U \neq U(P). \quad (5)$$

Поэтому для идеального газа будем иметь:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0. \quad (6)$$

Уравнение (6) представляет запись закона Джоуля – Гей-Люссака: **внутренняя энергия  $U$  идеального газа не зависит от  $P$  или  $V$ , а зависит только от  $T$ .**

С учетом сказанного выражение (4) для внутренней энергии идеального газа примет вид

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT. \quad (7)$$

Для реальных газов, так же как и для жидких или твердых веществ, имеем:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \neq 0. \quad (8)$$

При сжатии этих систем межмолекулярное взаимодействие и, следовательно, энергия резко возрастают, причем в жидких или твердых телах больше, чем в газах.

### **§ 10. Тепловой эффект процесса, протекающего при постоянном объеме ( $V = \text{const}$ ) или при постоянном давлении ( $P = \text{const}$ ). Закон Гесса**

В химической термодинамике под тепловым эффектом понимают количество теплоты, которое выделяется или поглощается при условии, что:

- процесс протекает необратимо;
- не совершается никаких видов работы, кроме объемной ( $\sum A' = 0$ );
- температура исходных веществ и продуктов одинакова ( $T = \text{const}$ );
- не изменяются объем системы ( $V = \text{const}$ ) или давление ( $P = \text{const}$ ).

Получим при этих условиях выражение для количества теплоты процесса из I закона термодинамики:

$$\delta Q = dU + PdV, \quad (1)$$

где по условию  $\sum \delta A'_i = 0$ .

Рассмотрим изохорный процесс ( $V = \text{const}$ ). Тогда, учитывая, что  $dV = 0$ , из (1) получаем

$$\delta Q_V = dU \quad \text{или} \quad Q_V = \Delta U. \quad (2)$$

Следовательно, в изохорном процессе теплота  $Q_V$ , отданная или принятая системой, равна изменению внутренней энергии  $\Delta U$ .

Но  $U$  является функцией состояния, следовательно, и  $Q_V$  приобретает свойства функции состояния. Это значит, что тепловой эффект

изохорного процесса не зависит от пути перехода системы из исходного в конечное состояние.

Рассмотрим изобарный процесс ( $P = \text{const}$ ). Тогда, учитывая, что  $PdV = d(PV)$ , в уравнении (1) можно сделать следующие преобразования:

$$\delta Q_p = dU + d(PV) \quad \text{или} \quad \delta Q_p = d(U+PV). \quad (3)$$

Введем новую функцию  $H$ , которая равна

$$H = U + PV, \quad (4)$$

и назовем ее энтальпией. Очевидно, что  $H$  – это функция состояния, поскольку входящие в нее  $U$ ,  $P$  и  $V$  – это функции (параметры) состояния. Как видим из (4), **энтальпия – это внутренняя энергия системы при постоянном давлении.**

Перепишем (3), учитывая (4):

$$\delta Q_p = dH \quad \text{или} \quad Q_p = \Delta H. \quad (5)$$

Следовательно, в изобарном процессе теплота  $Q_p$ , отданная или принятая системой, равна изменению энтальпии  $\Delta H$ . Но  $H$  является функцией состояния, следовательно, и  $Q_p$  приобретает свойства функции состояния и, как любая функция состояния, не зависит от пути процесса.

Итак, в изохорном или изобарном процессах теплота  $Q_v$  или  $Q_p$  приобретает свойства функции состояния (в отличие от  $Q$ ), т. е. величина каждой из них не зависит от пути (количества стадий) перехода системы из начального состояния в конечное.

*Полученный вывод является следствием первого закона термодинамики и служит теоретическим обоснованием (доказательством) закона Гесса.*

В 1836 г. на основании результатов многочисленных экспериментов Г. И. Гесс пришел к аналогичному выводу и сформулировал свой закон, который в современной интерпретации гласит:

**тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянной температуре и при постоянном объеме ( $Q_v = \Delta U$ ) или давлении ( $Q_p = \Delta H$ ), не зависит от пути процесса, а определяется только начальным и конечным состоянием системы (природой и состоянием исходных веществ и продуктов реакции).**

Как видно из сказанного, закон Гесса можно интерпретировать как математическое следствие I начала термодинамики применительно к химическим процессам, а уравнения (2) и (5) как математическое выражение самого закона Гесса.

## § 11. Связь между $Q_V$ и $Q_P$

В соответствии с уравнениями (2) и (4) предыдущего параграфа будем обозначать тепловой эффект при  $V = \text{const}$  как  $\Delta U$ , а при  $P = \text{const}$  как  $\Delta H$ . Получим соотношение, связывающее между собой  $Q_V$  и  $Q_P$  или  $\Delta U$  и  $\Delta H$  (вспомним, что при этом в обоих случаях  $T = \text{const}$ ).

Поскольку  $H = U + PV$ , то полный дифференциал энтальпии можно записать как

$$dH = dU + PdV + VdP, \quad (1)$$

где слагаемое  $VdP = 0$ , поскольку, говоря об энтальпии, надо помнить, что  $P = \text{const}$ . Проинтегрируем выражение (1)

$$\int_1^2 dH = \int_1^2 dU + \int_1^2 PdV$$

и получим

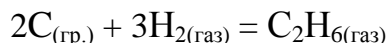
$$H_2 - H_1 = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) \quad \text{или} \quad \Delta H = \Delta U + P\Delta V. \quad (2)$$

Очевидно, что соотношение (2) можно записать иначе:

$$Q_P = Q_V + P\Delta V. \quad (3)$$

Величина  $\Delta V$ , стоящая в уравнениях (2) и (3), – это изменение объема в результате протекания химической реакции, т. е. разность между объемом продуктов и исходных веществ. Легко показать, что изменение объема в процессе, протекающем с участием газов, обусловлено изменением объема только газовых участников (т. к. молярные объемы жидких и твердых веществ во много раз меньше молярного объема газов, для которых  $V_M = 22,4 \text{ дм}^3/\text{моль}$ ). Причем для процесса, протекающего при  $T = \text{const}$  и  $P = \text{const}$ , это изменение объема определяется изменением числа газовых молей.

Например, для реакции



изменение объема  $\Delta V = V_{C_2H_6(\text{газ})} - (V_{C_{(\text{гр.})}} + V_{H_2(\text{газ})})$ , где  $V_{C_{(\text{гр.})}} \ll \ll V_{H_2(\text{газ})}$  или  $V_{C_2H_6(\text{газ})}$ .

Считая при этом, что газы, участвующие в реакции, близки по свойствам к идеальным, можно записать для каждого из них:

$$V_i = n_iRT/P.$$

В итоге при подстановке последнего выражения вместо  $V_{\text{C}_2\text{H}_6(\text{газ})}$  и  $V_{\text{H}_2(\text{газ})}$  получим, что изменение объема в результате химической реакции с участием газов будет

$$\Delta V = (n_{\text{C}_2\text{H}_6(\text{газ})} - n_{\text{H}_2(\text{газ})})RT / P = \Delta nRT / P.$$

Учитывая сказанное, можно записать:

$$P\Delta V = \Delta nRT. \quad (4)$$

Если принять, что в химической реакции число молей каждого из газов, участвующего в ней (вступающих или образующихся), равно его стехиометрическому коэффициенту  $n_i = \nu_i$ , то можно переписать, что

$$\Delta n = \Delta \nu. \quad (5)$$

Приняв во внимание все указанные условия (2), (4) и (5), получаем выражение, связывающее тепловой эффект при  $P = \text{const}$  ( $Q_p$  или  $\Delta H$ ) и  $V = \text{const}$  ( $Q_V$  или  $\Delta U$ ).

$$Q_p = Q_V + \Delta \nu RT \quad \text{или} \quad \Delta H = \Delta U + \Delta \nu RT, \quad (6)$$

где

$$\Delta \nu = \sum \nu_{i,\text{прод.}(\text{газ})} - \sum \nu_{i,\text{исход.}(\text{газ})} \quad (7)$$

и аналогично для  $\Delta n$ .

Из сказанного следует, что для химической реакции  $Q_p = Q_V$  или  $\Delta H = \Delta U$ , если:

- реакция протекает между конденсированными фазами;
- газы участвуют, но их объем не меняется ( $\Delta \nu = 0$ );
- реакция протекает в закрытом сосуде или автоклаве ( $V = \text{const}$ ).

② Запишите дифференциальное и интегральное выражения первого закона термодинамики для системы, в которой возможны только изохорические процессы с совершением положительной полезной работы. Подумайте, за счет чего такая система может совершать работу.

## Лекция 3

### ТЕМА: ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ. ТЕПЛОЕМКОСТЬ

#### § 12. Энтальпия простого вещества и энтальпия химического соединения. Стандартная теплота образования вещества и стандартная теплота сгорания вещества.

##### Следствия из закона Гесса

Закон Гесса является теоретической основой **термохимии** – раздела химической термодинамики, который изучает тепловые эффекты различных физико-химических процессов (определение понятия «тепловой эффект химической реакции» см. § 10) и позволяет проводить их вычисление с различной степенью точности.

Учитывая, что значительная часть промышленных аппаратов представляют собой открытые системы, работающие при постоянном атмосферном давлении, будем говорить о  $Q_p$  или  $\Delta H$ . Рассмотрим, как вычислить величину  $\Delta H$  любой химической реакции?

Запишем реакцию в общем виде:



Поскольку  $H$  является функцией состояния ( $H = U + PV$ ), то для любого процесса можно записать

$$\Delta H = \sum_{\text{прод.}} v_i H_i - \sum_{\text{исход.}} v_j H_j, \quad (1)$$

где  $H_i$  – молярные энтальпии продуктов, кДж/моль;  $H_j$  – молярные энтальпии исходных веществ, кДж/моль;  $v_i$  и  $v_j$  – числа молей участников или стехиометрические коэффициенты продуктов и исходных веществ соответственно, моль. Принимаем, что количество вещества, вступившего в реакцию  $\Delta n_i$  или образовавшегося в ней  $\Delta n_j$ , равно его стехиометрическому коэффициенту:  $\Delta n_i = v_i$  и  $\Delta n_j = v_j$ .

Для реакции (\*) уравнение (1) примет вид

$$\Delta H = (v_C H_C + v_D H_D) - (v_A H_A + v_B H_B). \quad (2)$$

Очевидно, что для вычисления  $\Delta H$  по уравнению (2) надо знать абсолютную энтальпию каждого из участников реакции  $H_i$ . Вспомним, что энтальпия любого вещества или системы представляет ее

внутреннюю энергию при постоянном давлении  $H_i = U_i + PV_i$ . При этом абсолютное значение  $U_i$ , как известно, вычислить невозможно (см. свойства внутренней энергии), а следовательно, и **абсолютное значение  $H_i$  ни для одного вещества (тела или системы) расчету не подлежит.**

Для разрешения этой проблемы условились выбрать «точку отсчета», в которой бы значение энтальпии равнялось нулю. За такую «точку» приняли энтальпию простого вещества при стандартном давлении  $P = 1$  атм и стандартной температуре  $T = 298$  К и условились считать ее величину равной нулю:

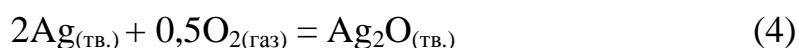
$$H_{298,(\text{простое в-во})}^{\circ} = 0. \quad (3)$$

Простым называют вещество, состоящее из атомов одного и того же элемента и находящееся при  $P = 1$  атм и  $T = 298$  К в наиболее устойчивом агрегатном состоянии или модификации.

Это условие позволило рассчитать величину энтальпии любого химического соединения при этих же условиях  $H_{298,(\text{хим.соед.})}^{\circ}$ . Рассмотрим, чему она равна.

Для этого возьмем реакцию образования химического соединения из простых веществ и запишем выражение для вычисления теплового эффекта этой реакции в соответствии с уравнением (2).

Например, для вычисления энтальпии соединения  $\text{Ag}_2\text{O}_{(\text{тв.})}$ , т. е. величины  $H_{298, \text{Ag}_2\text{O}_{(\text{тв.})}}^{\circ}$ , запишем реакцию его образования:



Уравнение (2) для реакции (4) при указанных условиях ( $P = 1$  атм и  $T = 298$  К) примет вид

$$\Delta H_{298}^{\circ} = H_{298, \text{Ag}_2\text{O}_{(\text{тв.})}}^{\circ} - 2H_{298, \text{Ag}_{(\text{тв.})}}^{\circ} - 0,5H_{298, \text{O}_2(\text{газ})}^{\circ} \quad (5)$$

С учетом выбранной точки отсчета, т. е. условия (3), можно записать:

$$H_{298, \text{Ag}_{(\text{тв.})}}^{\circ} = 0 \quad \text{и} \quad H_{298, \text{O}_2(\text{газ})}^{\circ} = 0,$$

поэтому для реакции (4) окончательно получим:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = H_{298, \text{Ag}_2\text{O}_{(\text{тв.})}}^{\circ}. \quad (6)$$

Однако реакция (4) – это реакция образования 1 моля  $\text{Ag}_2\text{O}_{(\text{тв.})}$ , т. е. ее тепловой эффект можно обозначить:



$$\Delta H_{298}^{\circ} = \Delta H_{f, 298, \text{Ag}_2\text{O}(\text{тв.})}^{\circ}, \quad (7)$$

где индекс  $f$  означает сокращение от английского «formation», (образование). Сравнив (6) и (7), получим:

$$H_{298, \text{Ag}_2\text{O}(\text{тв.})}^{\circ} = \Delta H_{f, 298, \text{Ag}_2\text{O}(\text{тв.})}^{\circ} \quad (8)$$

Следовательно, энтальпия соединения при стандартном давлении и стандартной температуре равна изменению энтальпии (тепловому эффекту) реакции образования 1 моля этого соединения из простых веществ при данных условиях

$$H_{298, (\text{хим.соед.})}^{\circ} = \Delta H_{f, 298, (\text{хим.соед.})}^{\circ}, \quad (9)$$

которую называют также **стандартной теплотой образования 1 моля вещества.**

Учитывая (9), можно переписать (3) для простого вещества:

$$H_{298, (\text{простое в-во})}^{\circ} = \Delta H_{f, 298, (\text{простое в-во})}^{\circ} = 0. \quad (10)$$

Вернемся к реакции (\*). Используя полученные выводы (см. условие (9)), уравнение (2) для реакции, протекающей при  $P = 1$  атм и  $T = 298$  К, можно переписать:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \nu_C \Delta H_{f, 298, C}^{\circ} + \nu_D \Delta H_{f, 298, D}^{\circ} - \nu_A \Delta H_{f, 298, A}^{\circ} - \nu_B \Delta H_{f, 298, B}^{\circ} \quad (11)$$

или в общем виде:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum_{\text{прод.}} \nu_i \Delta H_{f, 298, i}^{\circ} - \sum_{\text{исход.}} \nu_j \Delta H_{f, 298, j}^{\circ}. \quad (12)$$

Известно также, что для любой реакции  $\Delta H_{298}^{\circ}$  можно рассчитать, используя стандартные теплоты сгорания участников реакции  $\Delta H_{\text{сг.}, 298}^{\circ}$ , по формуле

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum_{\text{исход.}} \nu_j \Delta H_{\text{сг.}, 298, j}^{\circ} - \sum_{\text{прод.}} \nu_i \Delta H_{\text{сг.}, 298, i}^{\circ}. \quad (13)$$

Стандартной теплотой сгорания  $\Delta H_{\text{сг.}, 298}^{\circ}$  называют тепловой эффект реакции сгорания (взаимодействия с  $\text{O}_2$ ) 1 моля этого вещества, протекающей при стандартном давлении и  $T = 298$  К с образованием устойчивых соединений  $\text{CO}_{2(\text{газ})}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж.})}$ ,  $\text{SO}_{2(\text{газ})}$ , а также  $\text{N}_{2(\text{газ})}$  (для которых  $\Delta H_{\text{сг.}, 298}^{\circ}$  принята равной нулю).

### § 13. Использование термохимических схем для вывода следствий из закона Гесса

Уравнения (12) и (13) могут быть получены также с использованием термохимических схем и закона Гесса.

Термохимическая схема – это схема, которая иллюстрирует различные варианты (пути) перехода системы из начального состояния в конечное, учитывая все возможные стадии и условия перехода (с указанием соответствующих им тепловых эффектов).

Рассмотрим, например, реакцию



Обозначим ее тепловой эффект через  $\Delta H_x$ . Тогда для данной реакции можно предложить следующие термохимические схемы:

а) получение продукта  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{газ})$  из простых веществ через стадию образования исходного вещества  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{газ})$  (рис. 1);

б) сгорание исходного вещества  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{газ})$  с образованием устойчивых соединений через стадию образования продукта  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{газ})$  (рис. 2).

Для случая а) схема будет иметь следующий вид:

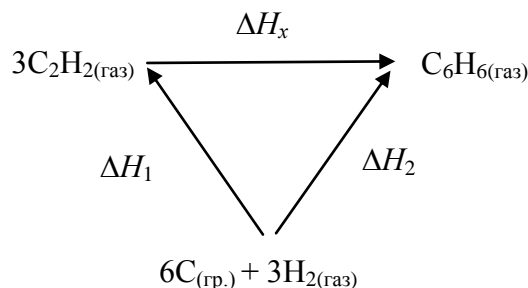


Рис. 1. Термохимическая схема, иллюстрирующая процесс протекания химической реакции через стадии образования исходных веществ и продуктов из простых веществ

В соответствии с законом Гесса для представленной схемы можно записать:

$$\Delta H_1 + \Delta H_x = \Delta H_2. \quad (2)$$

Следствием из закона будет:

$$\Delta H_x = \Delta H_2 - \Delta H_1. \quad (3)$$

Как видим из схемы,  $\Delta H_1$  соответствует реакции образования 3 молей  $C_2H_2(газ)$ , а  $\Delta H_2$  – реакции образования 1 моля  $C_6H_6(газ)$  из простых веществ, т. е.

$$\Delta H_1 = 3\Delta H_{f,(исход. в-во)} \text{ и } \Delta H_2 = \Delta H_{f,(продукт р-ции)}. \quad (4)$$

Если реакция (1) протекает при  $P = 1$  атм и  $T = 298$  К, то интересующий нас тепловой эффект химической реакции  $\Delta H_x$  можно обозначить как  $\Delta H_{298}^{\circ}$ . Учитывая (4), перепишем (3):

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \nu_i \Delta H_{f,298,(прод. р-ции)}^{\circ} - \nu_j \Delta H_{f,298,(исход. в-во)}^{\circ}. \quad (5)$$

Формула (5) полностью идентична (12) из § 12 и, как было сказано выше и доказано для реакции (1), является следствием из закона Гесса.

Для случая б) схема будет иметь следующий вид.

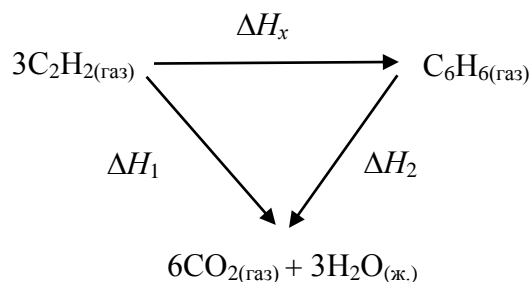


Рис. 2. Термохимическая схема, иллюстрирующая процесс протекания химической реакции через стадии сгорания исходных веществ и продуктов до образования устойчивых соединений  $H_2O_{(ж.)}$  и  $CO_{2(газ)}$

В соответствии с законом Гесса можно записать:

$$\Delta H_x + \Delta H_2 = \Delta H_1. \quad (6)$$

Следствием из закона будет

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

Как видим из схемы,  $\Delta H_1$  соответствует реакции сгорания 3 молей  $C_2H_2(газ)$ , а  $\Delta H_2$  – реакции сгорания 1 моля  $C_6H_6(газ)$  до продуктов сгорания  $CO_{2(газ)}$  и  $H_2O_{(ж.)}$ , т. е.

$$\Delta H_1 = 3\Delta H_{сг.,(исход. в-во)} \text{ и } \Delta H_2 = \Delta H_{сг.,(продукт р-ции)}. \quad (8)$$

Если реакция (1) протекает при  $P = 1$  атм и  $T = 298$  К, то интересующий нас тепловой эффект химической реакции  $\Delta H_x$  можно, как и

ранее, обозначить как  $\Delta H_{298}^{\circ}$ . Учитывая (8), перепишем следствие (7) из закона Гесса:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \nu_j \Delta H_{\text{сг.,298,(исход. в-во)}}^{\circ} - \nu_i \Delta H_{\text{сг.,298,(прод. р-ции)}}^{\circ} \quad (9)$$

Формула (9) полностью идентична (13) из § 12 и, как было сказано выше и доказано для реакции (14), является следствием из закона Гесса.

Представленные выше выводы доказывают, что уравнения (12) и (13) (см. § 13) являются **следствиями из закона Гесса**. Отметим, что по этим уравнениям можно рассчитывать тепловой эффект реакции при любой температуре, если при этом используются энтальпии образования или сгорания участников при той же температуре.

Следует отметить, что закон Гесса имеет огромное теоретическое и практическое значение, т. к. позволяет, например, с помощью термодимических схем рассчитывать, не проводя эксперимента, тепловые эффекты интересующих нас стадий или процессов (вспомним процесс разбавления), в том числе и тех, тепловые эффекты которых экспериментально определить невозможно.

## § 14. Теплоемкость вещества

**Теплоемкостью** называют количество теплоты, которое необходимо сообщить единице массы вещества, чтобы нагреть его на 1 К.

Различают молярную и удельную, истинную и среднюю, изохорическую и изобарическую теплоемкость. Теплоемкость называют:

– **удельной**, если говорят о теплоте, необходимой для нагревания 1 грамма (1 кг) вещества. В этом случае теплоемкость имеет размерность джоуль на грамм-кельвин (Дж/(г·К)) или джоуль на килограмм-кельвин (Дж/(кг·К));

– **молярной**, если речь идет о теплоте, необходимой для нагревания 1 моля вещества. В этом случае теплоемкость имеет размерность джоуль на моль-кельвин, Дж/(моль · К).

**Истинной** теплоемкостью называют отношение бесконечно малого количества теплоты, которое подводится к 1 молю (к единице массы) вещества к бесконечно малому повышению температуры, которое при этом наблюдается:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (1)$$

**Средняя** теплоемкость – это теплоемкость, определяемая в интервале температур  $T_1 \div T_2$ . Это отношение количества теплоты, кото-

рое сообщается 1 молю (единице массы) вещества к повышению температуры  $\Delta T$ , которое при этом наблюдается ( $\Delta T = T_2 - T_1$ ):

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1}. \quad (2)$$

Истинная и средняя теплоемкости связаны между собой следующими соотношениями:

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \bar{C} \quad (3)$$

или

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{\int \delta Q}{T_2 - T_1} = \frac{\int C_p dT}{T_2 - T_1}. \quad (4)$$

**Изохорическая** теплоемкость  $C_V$  определяется при  $V = \text{const}$ , а **изобарическая** теплоемкость  $C_p$  – при  $P = \text{const}$ .

Истинная изохорическая теплоемкость рассчитывается по уравнению

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \frac{dU}{dT}, \quad (5)$$

поскольку ранее (см. § 10) было доказано, что  $\delta Q_V = dU$ .

$C_V$  показывает, насколько изменяется внутренняя энергия 1 моля (единицы массы) вещества при его изохорическом нагревании или охлаждении на 1 К.

Из (5) следует, что

$$dU = C_V dT. \quad (6)$$

Проинтегрировав (6) при условии, что изохорическая теплоемкость не зависит от температуры  $C_V \neq C_V(T)$ , т. е. приняв, что  $C_V = \text{const}$ , получим

$$\Delta U = C_V \Delta T, \quad (7)$$

где  $\Delta U$  – это изменение внутренней энергии 1 моля (единицы массы) вещества при изохорическом изменении его температуры на  $\Delta T$ .

Истинная изобарическая теплоемкость рассчитывается по уравнению

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \frac{dH}{dT}. \quad (8)$$

Поскольку ранее (см. § 10) было доказано, что  $\delta Q_p = dH$ .

$C_p$  показывает, насколько изменяется энтальпия 1 моля (единицы массы) вещества при его изобарическом нагревании или охлаждении на 1 К.

Из (8) следует, что

$$dH = C_p dT. \quad (9)$$

Проинтегрировав (9) при условии, что изобарическая теплоемкость не зависит от температуры  $C_p \neq C_p(T)$ , т. е. приняв, что  $C_p = \text{const}$ , получим

$$\Delta H = C_p \Delta T, \quad (10)$$

где  $\Delta H$  – это изменение энтальпии 1 моля (единицы массы) вещества при изобарическом изменении его температуры на  $\Delta T$ .

Для вычисления  $\Delta U$  или  $\Delta H$  для данной навески вещества необходимо умножить правую часть уравнений (7) и (10) на число молей  $n$  вещества в навеске, если известна молярная теплоемкость, или на ее массу  $m$ , если известна удельная теплоемкость.

**Формулы (7) и (10) могут применяться только тогда, когда вещество в данном температурном интервале не претерпевает фазовых превращений!**

Поскольку  $Q_p \neq Q_v$ , то из (5) и (8) следует, что величина теплоемкости вещества также зависит от условий ее определения, т. е. следует ожидать, что  $C_p \neq C_v$ . Действительно, для каждого конкретного вещества в конденсированном состоянии соотношение между его  $C_p$  и  $C_v$  свое, и нет единой формулы, связывающей эти теплоемкости для различных жидких или твердых веществ. Исключение составляют идеальные газы, для которых, независимо от природы газа, при любой температуре разность между изобарной и изохорной теплоемкостями постоянна и равна:

$$C_p - C_v = R. \quad (11)$$

Как видим, эта разность и есть та самая «универсальная газовая постоянная»  $R$ , численно равная 8,314 Дж/(моль·К). Величина  $R$  показывает, насколько молярная изобарическая теплоемкость идеального газа отличается от его молярной изохорической теплоемкости.

Физический смысл  $R$  следует из соотношения  $P\Delta V = R\Delta T$  для 1 моля идеального газа: величина  $R$  численно равна работе расширения 1 моля идеального газа ( $P\Delta V$ ) при его изобарическом нагревании на 1 К.

## § 15. Зависимость теплоемкости вещества от температуры

Известно, что теплоемкость любого вещества зависит от температуры. Характер этой зависимости может быть определен из экспериментальных данных, полученных при проведении опытов в специальных устройствах – калориметрах – для интервала температур, в котором сохраняется определенное агрегатное состояние данного вещества. Математическая обработка полученных экспериментальных данных позволила установить, что температурная зависимость изобарической теплоемкости различных веществ может быть представлена в виде полинома (многочлена). Для решения практических задач, связанных с вычислением истинной теплоемкости, ограничиваются тремя его слагаемыми и используют в виде

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (\text{для органических веществ}) \quad (12)$$

и в виде

$$C_p = a + bT + c' / T^2 \quad (\text{для неорганических веществ}). \quad (13)$$

Коэффициенты  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $c'$  для каждого вещества свои в соответствующем агрегатном состоянии и приведены в различных справочниках. По уравнениям (12) и (13) рассчитывают истинную теплоемкость вещества при данной температуре.

Если при интегрировании уравнения (9) предыдущего параграфа использовать истинное значение теплоемкости  $C_p$ , представленное выражениями (12) или (13), то вычисление  $\Delta H$ , т. е. решение интеграла, сведется к определению трех интегралов (в соответствии с числом слагаемых в величине  $C_p$ , стоящей под ним).

## § 16. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры. Уравнение Кирхгоффа

Рассмотрим реакцию



которая протекает при  $P = \text{const}$  и  $T = \text{const}$ . В этих условиях тепловой эффект равен изменению энтальпии

$$Q_p = \Delta H. \quad (1)$$

Очевидно, чтобы определить характер зависимости  $\Delta H$  от  $T$ , необходимо найти знак и величину производной:

$$\frac{d\Delta H}{dT} = ? \quad (2)$$

Вспомним, что  $H$  является функцией состояния, и поэтому для любой реакции (процесса) можно записать

$$\Delta H = \sum_{\text{прод.}} \nu_i H_i - \sum_{\text{исход.}} \nu_j H_j. \quad (3)$$

Упростим выражение (3) к следующему виду:

$$\Delta H = \sum \nu_i H_i, \quad (4)$$

при этом в (4) примем, что  $\nu_i (\text{прод.}) > 0$  и  $\nu_i (\text{исход.}) < 0$  ( $H_i$  – молярная энтальпия  $i$ -го участника реакции).

Подставим (4) в уравнение (2) и сделаем математические преобразования:

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \frac{d(\sum \nu_i H_i)}{dT} = \sum \nu_i \left( \frac{dH_i}{dT} \right) = \sum \nu_i C_{p,i}, \quad (5)$$

если давление  $P = 1$  атм, то (5) можно переписать:

$$\frac{d\Delta H^0}{dT} = \sum \nu_i C_{p,i}^0. \quad (6)$$

По аналогии с (4) правая часть уравнения (6) равна

$$\sum \nu_i C_{p,i}^0 = \Delta C_p^0, \quad (7)$$

где, по аналогии с (3),

$$\Delta C_p^0 = \sum_{\text{прод.}} \nu_i C_{p,i}^0 - \sum_{\text{исход.}} \nu_i C_{p,i}^0. \quad (8)$$

Окончательно получаем

$$\frac{d\Delta H^0}{dT} = \Delta C_p^0. \quad (9)$$

Уравнение (9) – это уравнение Кирхгоффа в дифференциальном виде. Величину  $\frac{d\Delta H^0}{dT}$  называют температурным коэффициентом теплового эффекта химической реакции.

Легко показать, что для изохорического процесса уравнение Кирхгоффа будет иметь вид  $\frac{d\Delta U}{dT} = \Delta C_{V,i}$ .

$$(10)$$



Проанализируем (9), учитывая, что величина  $\Delta C_p^\circ$ , в отличие от  $C_p^\circ$ , может иметь разные знаки. Поэтому существует три варианта зависимости  $\Delta H$  от  $T$ . Например, если

$$\text{а) } \Delta C_p^\circ > 0, \text{ тогда } \frac{d\Delta H^\circ}{dT} > 0.$$

В этом случае тепловой эффект реакции  $\Delta H$  будет возрастающей функцией, т. е. с увеличением  $T$  величина  $\Delta H$  будет увеличиваться (и наоборот);

$$\text{б) } \Delta C_p^\circ < 0, \text{ тогда } \frac{d\Delta H^\circ}{dT} < 0.$$

В этом случае тепловой эффект реакции  $\Delta H$  будет убывающей функцией, т. е. с увеличением  $T$  величина  $\Delta H$  будет уменьшаться (и наоборот);

$$\text{в) } \Delta C_p^\circ = 0, \text{ тогда } \frac{d\Delta H^\circ}{dT} = 0.$$

В этом редком случае величина  $\Delta H$  не зависит от  $T$  ( $\Delta H = \text{const}$ ).

Получим интегральное выражение уравнения Кирхгоффа. Для этого в уравнении (9) разделим переменные и проинтегрируем.

Для решения определенного интеграла укажем пределы интегрирования

$$\int_{\Delta H_{T_1}}^{\Delta H_{T_2}} dH = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p^\circ dT. \quad (11)$$

Правая часть равенства (11) может быть решена с различной степенью точности. Например, для строгих вычислений необходимо учесть для каждого участника зависимость  $C_{p,i}^\circ$  от температуры (использовать истинное значение теплоемкости), а для приближенных – эту зависимость можно не учитывать и считать, что теплоемкость каждого вещества  $C_{p,i}^\circ$  от температуры не зависит.

Последнее условие упрощает решение (11). Если считать, что  $C_{p,i}^\circ \neq C_{p,i}^\circ(T)$ , т. е. принять, что  $C_{p,i}^\circ = \text{const}$ , то можно рассмотреть два варианта решения. Принять  $C_{p,i}^\circ$  каждого вещества равной либо его стандартной теплоемкости  $C_{p,i}^\circ = C_{p,298,i}^\circ$ , либо его средней теплоемкости в интервале температур  $T_1 \div T_2$ :  $C_{p,i}^\circ = \bar{C}_{p,(T_1 \div T_2),i}$ . Тогда, соответственно, будем иметь, что  $\Delta C_p^\circ = \Delta C_{p,298}^\circ$  либо  $\Delta C_p^\circ = \Delta \bar{C}_{p,(T_1 \div T_2),i}$ .

Например, для первого случая после интегрирования получим

$$\Delta H_{T_2}^{\circ} - \Delta H_{T_1}^{\circ} = \Delta C_{p,298}^{\circ} (T_2 - T_1)$$

или

$$\Delta H_{T_2}^{\circ} = \Delta H_{T_1}^{\circ} + \Delta C_{p,298}^{\circ} (T_2 - T_1). \quad (12)$$

Очевидно, что уравнение (12) может быть решено только тогда, когда известна величина  $\Delta H_{T_1}^{\circ}$ . Такой величиной является стандартный тепловой эффект реакции при  $T = 298 \text{ K}$ , т. е.  $\Delta H_{298}^{\circ}$ , который может быть рассчитан по известным следствиям из закона Гесса.

Окончательно для этих условий получаем уравнение Кирхгоффа в интегральном виде:

$$\Delta H_{T_2}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \Delta C_{p,298}^{\circ} (T - 298). \quad (13)$$

Если же учесть зависимость теплоемкости каждого вещества  $C_{p,i}^{\circ}$  от температуры, то тогда и  $\Delta C_p^{\circ} = \Delta C_p^{\circ}(T)$  и, например, для органических веществ величина  $\Delta C_p^{\circ}$  должна быть рассчитана по уравнению

$$\Delta C_p^{\circ} = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2. \quad (14)$$

В этом случае вычисление интеграла в правой части (11) будет заключаться в нахождении суммы трех интегралов, а величина  $\Delta H_{T_2}^{\circ}$  будет рассчитываться по уравнению:

$$\Delta H_{T_2}^{\circ} = \Delta H_{T_1}^{\circ} + \int_{T_1}^{T_2} (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2) dT. \quad (15)$$

(Решение провести самостоятельно).

② Укажите, каким должно быть соотношение между теплоемкостями продуктов реакции и теплоемкостями исходных веществ для случая, когда протекает эндотермическая реакция и величина ее теплового эффекта с повышением температуры уменьшается.

## Лекция 4

# ТЕМА: ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ЭНТРОПИЯ

### § 17. Общее представление о термодинамически обратимых и необратимых процессах

Химическая термодинамика делит все изучаемые процессы на обратимые и необратимые.

Все реальные процессы, имеющие место в природе, с точки зрения термодинамики необратимы. Это значит, что они протекают с конечной скоростью, в процессе их протекания параметры системы заметно отличаются от параметров окружающей среды, и после их завершения в ней остаются «следы», или необратимые изменения (например, в среду рассеивается энергия в виде теплоты, какого-либо излучения, выделяются вещества и т. п.).

Примером процессов крайней степени необратимости могут служить: горение топлива, взрыв порохового заряда, смешение газов и т. п.

Но в основе всей изучаемой нами химической термодинамики лежит модель обратимого процесса. При этом многие термодинамические равенства, выражающие законы или следствия из них, получены и являются справедливыми только для обратимых процессов (для необратимых процессов эти соотношения часто имеют вид неравенств). Вместе с тем обратимый процесс, характеризующийся определенными условиями проведения, – это абстракция.

Рассмотрим **основные признаки обратимого процесса**:

– процесс протекает **бесконечно медленно** (скорость обратимого процесса бесконечно мала), и в принципе он никогда не может быть завершен. Так, параметр «время» ( $\tau$ ), являющийся, например, основным в кинетике, в термодинамике обратимых процессов отсутствует;

– в каждый момент **система находится в термодинамическом равновесии с окружающей средой**. Это значит, что при протекании обратимого процесса численные значения параметров системы и окружающей среды равны или отличаются на бесконечно малую величину. (Вспомним, что обратимый процесс – это равновесный процесс.);

– после проведения обратимого процесса в окружающей среде **не остается никаких «следов» или изменений**. То же наблюдается при возвращении системы в исходное состояние.

Как следует из сказанного, обратимый процесс – это идеализация и в чистом виде он в природе не существует.

Близкими к обратимому процессу можно считать: качание математического маятника (идущее без трения), кристаллизацию в насыщенном растворе (когда бесконечно малое изменение внешнего давления может вызывать протекание прямого или обратного процессов) и некоторые др.

Не следует путать термодинамически обратимый процесс и обратимую химическую реакцию. Последняя протекает одновременно в двух противоположных направлениях, и при наступлении химического равновесия скорости прямого и обратного процессов выравниваются:  $\overset{\rightarrow}{v} = \overset{\leftarrow}{v}$ . Но последнее условие еще не означает термодинамического равновесия системы, где идет реакция, со средой, т. е. равенства их параметров (см. признаки обратимого процесса).

### § 18. Значения функций процесса и функций состояния в обратимых и необратимых процессах

Одним из важнейших выводов химической термодинамики является тот, что любая функция процесса достигает своей максимальной величины только в обратимом процессе.

Это утверждение легко доказывается математически на примере вычисления работы расширения идеального газа при постоянном внешнем давлении ( $P = \text{const}$ ) при обратимом и необратимом проведении этого процесса: решение интеграла  $\int PdV$  для указанных процессов дает численно разные значения величины работы.

Поэтому для работы и теплоты соответственно в обратимом процессе имеем:

$$A_{\text{обр.}} = \text{max} \quad \text{и} \quad Q_{\text{обр.}} = \text{max}. \quad (1)$$

Это значит, что **работа  $A$  или теплота  $Q$  в любом обратимом процессе всегда будут больше, чем в необратимом** (т. е. в том же процессе, протекающем в реальных условиях). Следовательно,

$$A_{\text{обр.}} > A_{\text{необр.}} \quad \text{и} \quad Q_{\text{обр.}} > Q_{\text{необр.}}. \quad (2)$$

Этот вывод относится к любому виду работы, в том числе и полезной. Работу обратимого процесса часто называют максимальной и обозначают

$$A_{\text{обр.}} = A_{\text{max}}$$

или в случае полезной работы

$$A'_{\text{обр.}} = A'_{\text{max.}} \quad (3)$$

Вспомним, что для любой функции состояния, в отличие от функции процесса, не имеет значения, как проводился процесс: ее изменение в обратимом и необратимом процессах будет численно равным, если начальные и конечные состояния системы, соответственно, в этих процессах одинаковы. Поэтому для таких важнейших функций состояния, как внутренняя энергия  $U$ , энтальпия  $H$  и других, имеем:

$$\Delta U_{\text{обр.}} = \Delta U_{\text{необр.}} = \Delta U \quad \text{и т. п.} \quad (4)$$

Учитывая способ проведения процесса, I закон термодинамики для обратимого процесса можно записать

$$Q_{\text{обр.}} = \Delta U + A_{\text{обр.}} \quad (5)$$

и аналогично для необратимого

$$Q_{\text{необр.}} = \Delta U + A_{\text{необр.}} \quad (6)$$

## § 19. Второй (II) закон термодинамики

Первооткрывателем идей, лежащих в основе II закона, считается С. Карно, который, изучая работу тепловых машин, впервые сделал вывод о том, что теплота, полученная от нагревателя, не может полностью перейти в работу. Это положение по сути означало, что нельзя хаотическое движение частиц полностью перевести в направленное, и утверждало качественную неэквивалентность теплоты и работы.

В середине XIX века появляется много формулировок, заключающих по своему содержанию суть II закона термодинамики, высказанных разными учеными и логически вытекающих одна из другой. Второе начало термодинамики, или II закон, как и первый, является постулатом и не требует доказательств.

Историческое значение II закона ученые видят в том, что он впервые вводит функцию (Клаузиус назвал ее энтропией  $S$ ), изменение которой может служить критерием направленности процесса, пусть только и в изолированной системе. Согласно II закону, в изолированной системе все самопроизвольные процессы будут протекать в сторону увеличения энтропии.

Первый закон не давал нам функции, которая бы позволяла судить о направленности процесса. Хотя были ошибочные попытки в ка-

честве такой характеристики использовать величину изменения энтальпии  $\Delta H$  и судить о возможности протекания процесса по ее знаку (принцип Бергло).

Приведем несколько формулировок II закона, из которых становится очевидным, что речь идет о направленности процесса.

**Макс Планк (1850 г.):** в природе каждый физический или химический процесс совершается таким образом, чтобы суммарная энтропия всех тел, участвующих в процессе, увеличивалась.

Еще одна формулировка, отражающая статистический (вероятностный) характер второго закона звучит так: любой самопроизвольный процесс протекает в направлении, в котором система переходит из менее вероятного в более вероятное состояние.

**Клаузиус (1850 г.):** невозможен самопроизвольный процесс передачи теплоты от холодного тела к горячему.

Если бы это было возможным, то энтропия бы уменьшалась, а это противоречит человеческому опыту.

**Оствальд (1888 г.):** невозможно создать вечный двигатель II рода, т. е. такую периодически действующую тепловую машину, которая бы всю теплоту полностью превращала в работу (часть теплоты всегда рассеивается, отдается «холодильнику»).

И другие.

Математическое выражение II закона получено непосредственно из выводов Карно и записано Клаузиусом. Для обратимого процесса II закон записывается в виде равенства Клаузиуса:

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{обр.}}}{T}, \quad (1)$$

а для необратимого процесса – в виде неравенства Клаузиуса:

$$dS > \frac{\delta Q_{\text{необр.}}}{T}. \quad (2)$$

В уравнениях (1) и (2) величина  $dS$  – это бесконечно малое изменение энтропии, а  $\frac{\delta Q_i}{T_i}$  – элементарная приведенная теплота. Элементарной приведенной теплотой Карно назвал бесконечно малое количество теплоты, принятое рабочим телом при некоторой температуре от нагревателя или отданное при соответствующей температуре «холодильнику» на элементарном участке циклического процесса.

Карно, изучая работу тепловой машины (парового двигателя), пришел к выводу, что в циклическом процессе, протекающем обратимо, сумма всех приведенных теплот равна нулю. Это позволило Клаузиусу считать величину приведенной теплоты в обратимом процессе функцией состояния (см. свойства функции состояния, § 5).

На основании того, что  $\left(\frac{\delta Q_{\text{обр.}}}{T}\right) > \left(\frac{\delta Q_{\text{необр.}}}{T}\right)$ , и получено второе неравенство (2).

Объединяя уравнения (1) и (2), получим дифференциальную запись II закона для любых процессов:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (3)$$

где знак « $\geq$ » относится к обратимым, или равновесным, процессам, а знак « $>$ » – к необратимым, т. е. реальным процессам.

Как следует из (3), **бесконечно малое изменение энтропии на элементарном участке обратимого процесса равно элементарной приведенной теплоте, а на элементарном участке необратимого процесса – больше элементарной приведенной теплоты.**

Получим интегральное выражение II закона. Для этого проинтегрируем (3):

$$\int_1^2 dS \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}.$$

Очевидно, что левая часть уравнения равна

$$\int_1^2 dS = S_2 - S_1 = \Delta S,$$

(поскольку энтропия – функция состояния), а решение правой части зависит от конкретных условий проведения процесса. Поэтому II закон в интегральном виде для любых процессов может быть записан следующим образом:

$$\Delta S \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (4)$$

Напомним, что для функции состояния ее изменение не зависит от способа проведения процесса, т. е.  $\Delta S_{\text{обр.}} = \Delta S_{\text{необр.}} = \Delta S$ , в то же

время количество приведенной теплоты определяется характером протекания процесса, поэтому:

$$\int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{обр.}}}{T} > \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{необр.}}}{T} .$$

## § 20. Объединенное уравнение I и II законов термодинамики

Воспользуемся дифференциальным выражением II закона для всех процессов

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (1)$$

и выразим из (1) элементарную теплоту  $\delta Q$ :

$$TdS \geq \delta Q. \quad (2)$$

Запишем также I закон в дифференциальном виде

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (3)$$

Уточним, что знак « $\Rightarrow$ » в уравнении (3) справедлив для всех процессов. Подставив в уравнение (2) вместо  $\delta Q$  ее значение из (3), получим **объединенное уравнение I и II законов термодинамики:**

$$TdS \geq dU + \delta A. \quad (4)$$

Если принять, что полезная работа не совершается  $\delta A' = 0$ , то полная работа  $\delta A$  в (4) будет включать в себя только объемную  $\delta A_{\text{об.}}$ , которая равна  $\delta A_{\text{об.}} = PdV$ . В этом случае (4) примет вид

$$TdS \geq dU + PdV. \quad (5)$$

Объединенное уравнение I и II законов учитывает характер протекания процесса. Это значит, что для обратимых процессов в (4) или (5) будет стоять « $\Rightarrow$ », а для необратимых – знак « $>$ ».

Поскольку  $TdS = \delta Q_{\text{обр.}}$ , то для обратимого процесса имеем:  $TdS = dU + (PdV)_{\text{обр.}}$ . Если же процесс протекает необратимо, то  $(PdV)_{\text{необр.}} < (PdV)_{\text{обр.}}$  и тогда получаем:  $TdS > dU + (PdV)_{\text{необр.}}$ .

Если переписать формулу (5) в виде

$$dS \geq \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV, \quad (6)$$



то можно заметить, что энтропия является функцией внутренней энергии и объема, т. е.

$$S = S(U, V). \quad (7)$$

## § 21. Свойства энтропии

Физический смысл энтропии стал более понятен с появлением статистической термодинамики. В конце XIX века (1896 г.) Больцман показал, что смысл энтропии определяется атомно-молекулярным строением вещества и имеет статистический характер. Больцман получил формулу, связывающую энтропию и термодинамическую вероятность системы:

$$S = k \ln W, \quad (1)$$

где  $k$  – константа Больцмана ( $k = R / N_A = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К), а  $W$  – термодинамическая вероятность системы.

В статистической термодинамике каждому состоянию системы приписывается определенная термодинамическая вероятность  $W$ . Термодинамической вероятностью называют число микросостояний, отвечающих данному макросостоянию системы. Учитывая, что термодинамическая система состоит из большого числа частиц, можно говорить, что одно и то же термодинамическое состояние данной системы может отвечать различному распределению энергии между частицами. Это значит, что данное макросостояние может быть реализовано через большое число микросостояний, и чем больше число последних, тем выше термодинамическая вероятность данной системы.

Не следует путать термодинамическую вероятность системы, которая может быть любым положительным числом, с математической вероятностью, которая, как известно, не превышает 1.

Термодинамическая вероятность определяется не только энергией движения частиц, но и их взаимным расположением, поэтому она связана с неупорядоченностью системы. Чем больше неупорядоченность системы, тем больше термодинамическая вероятность такого состояния (тем более такая система вероятна) и тем больше ее энтропия. Поэтому **энтропия – это мера неупорядоченности, или мера хаоса системы.**

Установлено, что самопроизвольно протекают те процессы, в которых система переходит из менее в более вероятное состояние. Как следует из (1), переход системы в более хаотичное и, одновременно,

более вероятное состояние, сопровождается увеличением энтропии. Из вышеизложенного следует, что II закон термодинамики носит статистический характер и применим только к системам, состоящим из большого числа частиц.

Так как энтропия  $S$  – мера неупорядоченности, или хаоса, то она зависит:

– от **агрегатного состояния вещества**, например:

$$S_{\text{газа}} > S_{\text{жидкости}} > S_{\text{твердого тела}} ;$$

– **сложности системы** (сложности строения ее частиц, молекул), например:

$$S_{\text{C}_2\text{H}_6(\text{газ})} > S_{\text{C}_2\text{H}_4(\text{газ})} > S_{\text{C}_2\text{H}_2(\text{газ})} ;$$

– **температуры** (с увеличением  $T$  увеличивается интенсивность различных видов движения частиц, увеличивается неупорядоченность системы, т. е. энтропия).

**Энтропия – это функция состояния.** (Вспомним, что энтропией Клаузиус назвал приведенную теплоту в обратимом циклическом процессе). Поэтому энтропии присущи все свойства функции состояния, в частности, ее изменение не зависит от условий проведения процесса или от того, каким способом это состояние достигнуто, например,

$$\Delta S_{\text{обр.}} = \Delta S_{\text{необр.}} = \Delta S.$$

**Энтропия системы – это экстенсивная характеристика**, т. е. ее величина зависит от размеров системы или ее массы, имеет размерность джоуль на кельвин (Дж/К). **Молярная энтропия** вещества – **интенсивная** величина, имеет размерность джоуль на моль-кельвин (Дж/(моль·К)) и в данных условиях определяется его природой.

**Энтропия имеет «точку отсчета»** (см. далее III закон термодинамики), и поэтому, в отличие от внутренней энергии  $U$  или энтальпии  $H$ , абсолютные значения которых вычислить невозможно, величину абсолютной энтропии вещества (системы) при заданных условиях можно рассчитать.

## § 22. Энтропия как критерий направленности процесса (равновесия) в изолированной системе

Изолированная система – это система, которая не обменивается с окружающей средой ни энергией, ни массой и объем которой остается постоянным ( $U = \text{const}$ ,  $m = \text{const}$  и  $V = \text{const}$ ). Постоянство объема

обусловлено тем, что в изолированной системе не происходит теплообмена и не совершается никакая работа, в том числе и объемная (следовательно,  $PdV=0$ , поэтому и  $V = \text{const}$ ).

Учитывая эти характеристики изолированной системы, запишем для нее II закон термодинамики в дифференциальном и интегральном виде соответственно:

$$dS \geq 0 \quad \text{и} \quad \Delta S \geq 0. \quad (1)$$

Из последнего уравнения для необратимых (реальных) процессов имеем следующее условие их самопроизвольного протекания в изолированной системе:

$$\Delta S > 0. \quad (2)$$

Учитывая неравенство (2), получаем, что для необратимого процесса

$$S_2 - S_1 > 0 \quad \text{или} \quad S_2 > S_1. \quad (3)$$

Следовательно, **все реальные процессы в изолированной системе протекают самопроизвольно в сторону увеличения энтропии.**

Следуя этой логике, реальный процесс должен закончиться тогда, когда  $S$  достигнет своего максимального значения. Это значит, что, если  $S_2 = S_{\text{max}}$ , то энтропия больше не будет изменяться и наступит состояние термодинамического равновесия, когда

$$S_{\text{max}} = \text{const} \quad \text{или} \quad \Delta S = 0. \quad (4)$$

Отметим, что состояние термодинамического равновесия системы с окружающей средой является одним из признаков протекания обратимого процесса. Поэтому, если величина энтропии максимальна и не изменяется, то в изолированной системе имеет место обратимый процесс. (Очевидно, что для изолированной системы нет смысла говорить о равновесии системы с окружающей средой, а речь идет о равновесии, имеющем место внутри системы.)

Следовательно, с появлением II закона химической термодинамики наука впервые в качестве величины  $\Delta S$  получила строгий **критерий направленности самопроизвольного процесса** (уравнение (2)) и **критерий равновесия** (уравнение (4)), однако пока только для изолированных систем.

② Какие параметры системы необходимо поддерживать постоянными для того, чтобы изменение энтропии процесса можно было использовать в качестве критерия равновесия или направленности этого процесса? Как можно назвать такую систему?

## Лекция 5

# ТЕМА: ТРЕТЬЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ. ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭНТРОПИИ

### § 23. Постулат Планка

Третьим (III) началом термодинамики считают выводы, заключающиеся в тепловой теореме Нернста (1906 г.), и постулат Планка (1912 г.). Рассмотрим подробнее утверждение, сформулированное Планком в виде постулата, который позволяет не только глубже понять физический смысл энтропии, но и показывает теоретическую возможность вычисления ее абсолютной величины. Планк постулировал следующее:

**энтропия индивидуального кристаллического вещества в виде идеального твердого тела при абсолютном нуле равна нулю.**

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0. \quad (1)$$

Понятие «*индивидуальное вещество*» означает чистое вещество, без примесей других элементов или соединений, т. е. вещество, в кристаллической решетке которого содержатся атомы или ионы только данного соединения.

Понятие «*идеальное тело*» означает твердое тело с идеальной кристаллической решеткой. Таковой считается решетка, в узлах которой атомы или ионы расположены в строго определенной последовательности, отвечающей данному типу кристаллической решетки, и при этом сама решетка не имеет дефектов (пустот, дислокаций и т. п.).

Третий закон не является абсолютным утверждением, поскольку не выполняется для реальных тел (в их решетке есть примеси и дефекты) и не может быть применим к твердым растворам и стеклообразным веществам, характеризующимся отсутствием кристаллической решетки в принципе.

Для таких веществ при температурах, близких к абсолютному нулю, существует так называемая «остаточная энтропия» (т. е. их энтропия в этих условиях  $\neq 0$ ). Ее наличие обусловлено, например, присутствием в решетке примесей или дефектов, существованием спин у атомных ядер и др.

Из постулата Планка вытекают следующие важные следствия.

**1. Энтропия имеет точку отсчета, а именно**

$$S_{T=0} = 0. \quad (2)$$

Поэтому можно говорить о величине абсолютной энтропии вещества при данных условиях  $S_T$ . Чтобы получить выражение для абсолютной энтропии вещества при температуре  $T$ , запишем II закон в дифференциальном виде для обратимого процесса и проинтегрируем при условии, что температура вещества изменяется от  $T_1 = 0$  до  $T_2 = T$  (при  $P = \text{const}$ ).

$$\int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q_p}{T}. \quad (3)$$

Учитывая, что  $\delta Q_p = C_p dT$ , перепишем (3):

$$S_T - S_{T=0} = \int_0^T \frac{C_p dT}{T}. \quad (4)$$

Воспользуемся постулатом Планка, т. е. условием (2), и получим выражение для абсолютной энтропии кристаллического вещества при некоторой температуре  $T$ :

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p dT}{T}. \quad (5)$$

Отметим, что интегрирование проводилось для интервала температур  $0 \div T$ , в котором не должно быть фазовых переходов, и, следовательно, полученное выражение справедливо для кристаллического твердого вещества в той же модификации, что и при 0 К.

## 2. Абсолютный ноль температуры недостижим.

Вернемся к формуле (5) и рассмотрим, что происходит с величиной  $C_p$  вещества при стремлении температуры к абсолютному нулю Кельвина. Существует два варианта решения (5):

а) если при  $T \rightarrow 0$  теплоемкость вещества  $C_p$  остается какой-то конечной величиной, то отношение  $\frac{C_p}{T} \rightarrow \infty$ . Это означает, что при указанном условии левая часть уравнения (5) будет

$$S_{T=0} = \infty,$$

а это противоречит постулату Планка (см. (1)).

б) если же при  $T \rightarrow 0$  величина  $C_p$  вещества тоже будет стремиться к нулю  $C_p \rightarrow 0$ , то, в соответствии с законами математики, при решении правой части (5) получаем, что отношение  $\frac{0}{0} = 0$ . Следовательно, и левая часть (5) при данных условиях будет

$$S_{T=0} = 0,$$

что не противоречит постулату Планка.

Поэтому, при приближении температуры к абсолютному нулю Кельвина теплоемкость любого вещества должна становиться бесконечно малой величиной, т. е. можно записать:

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_p = 0 \quad \text{или} \quad \lim_{T \rightarrow 0} C_v = 0. \quad (6)$$

Это, в свою очередь, означает, что **при  $T \rightarrow 0$  К никаким способом (с помощью конечного числа операций) невозможно отобразить у вещества теплоту (она бесконечно мала), чтобы понизить его температуру до абсолютного нуля.**

В этом утверждении заключается принцип недостижимости абсолютного нуля. Так, в настоящее время достигнута температура  $T \sim 10^{-6} \div 10^{-7}$  К. Очевидно, что прогресс в научных технологиях позволит только увеличивать порядок степени в достигаемой величине, но не позволит достигнуть абсолютного нуля температуры.

Трактовка III закона может быть сделана и с позиций статистической термодинамики. Вспомним уравнение Больцмана:

$$S = k \ln W. \quad (7)$$

При  $T = 0$  К мы имеем самое упорядоченное состояние, которое может быть реализовано одним единственным способом (когда все атомы или ионы находятся строго в узлах решетки), и поэтому термодинамическая вероятность такого состояния  $W = 1$ . При подстановке этого значения в (7) при  $T = 0$  К имеем:

$$S_{T \rightarrow 0} = k \ln 1 \quad \text{или} \quad S_{T=0} = 0.$$

Если беспорядок можно создать разными способами, то самое упорядоченное состояние – только одним.

Постулат Планка подтверждается экспериментальными данными и многими теоретическими соображениями.

## **§ 24. Расчеты изменения энтропии вещества в различных процессах**

Воспользуемся свойством энтропии как функции состояния. Это значит, что ее изменение, рассчитанное для обратимого процесса, будет численно равно изменению энтропии в том же процессе, протекающем необратимо (т. е. реальном процессе):

$$\Delta S_{\text{обр.}} = \Delta S_{\text{необр.}} = \Delta S. \quad (1)$$

Поэтому для вычисления  $\Delta S$  в любых реальных процессах воспользуемся II законом термодинамики, записанным для обратимых процессов:

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{обр.}}}{T}. \quad (2)$$

1. Рассмотрим **изобарический процесс нагревания или охлаждения вещества от  $T_1$  до  $T_2$  ( $P = 1$  атм)**. Проинтегрируем (2) от состояния с  $T_1$  до состояния с  $T_2$ :

$$\int_{S_{T_1}}^{S_{T_2}} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_{\text{обр.}}}{T}. \quad (3)$$

Учитывая, что для 1 моля  $\delta Q_p = C_p dT$ , получим

$$S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T}$$

или

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T}. \quad (4)$$

Для точного решения правой части равенства (4) надо знать зависимость  $C_p$  вещества от температуры, т. е. использовать уравнения вида  $C_p = a + bT + cT^2$  или  $C_p = a + bT + c'/T^2$ . В этом случае решение интеграла в правой части будет заключаться в решении трех интегралов.

Если принять условие, что теплоемкость вещества не зависит от температуры  $C_p \neq C_p(T)$  и является постоянной величиной, равной стандартной изобарной теплоемкости  $C_p = C_{p,298}^{\circ}$ , то решение интеграла будет менее точным, но более простым. В этом случае, после интегрирования (4) при условии, что  $P = 1$  атм, получим

$$\Delta S^{\circ} = C_{p,298}^{\circ} \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (5)$$

По уравнению (5) можно рассчитать изменение энтропии 1 моля вещества в изобарическом процессе изменения его температуры.

Используя (4), легко выразить абсолютную энтропию 1 моля при какой-либо температуре и  $P = \text{const}$ :

$$S_{T_2} = S_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T}. \quad (6)$$

Если же при решении (6) сохранить условие, что  $C_p \neq C_p(T)$  и  $C_p = C_{p,298}^{\circ}$ , то после интегрирования получим

$$S_{T_2} = S_{T_1} + C_{p,298}^{\circ} \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (7)$$

При этом важно учитывать, что использование уравнений (4) – (7) подразумевает отсутствие фазовых переходов у вещества в рассматриваемом интервале температур  $T_1 \div T_2$ .

2. Рассмотрим **процесс фазового перехода вещества** (плавление, испарение, сублимация или полиморфное превращение).

Все фазовые переходы в открытых системах происходят при  $P = \text{const}$  и  $T = \text{const}$ . Перепишем уравнение (2), учитывая, что  $\delta Q_p = dH$ , и проинтегрируем его:

$$\int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dH}{T}. \quad (8)$$

Поскольку  $T = \text{const}$ , после интегрирования получим:

$$\Delta S_T = \frac{(H_2 - H_1)}{T} \quad \text{или} \quad \Delta S_T = \frac{\Delta H_T}{T}. \quad (9)$$

Если  $P = 1$  атм, то (9) перепишем:

$$\Delta S_T^{\circ} = \frac{\Delta H_T^{\circ}}{T}. \quad (10)$$

В уравнении (9) или (10):

$\Delta H_T^{\circ}$  – тепловой эффект процесса фазового перехода 1 моля вещества (теплота плавления, испарения и т. п.) при данной температуре. (Рассчитывается по уравнению Кирхгоффа).

$T$  – температура фазового перехода, т. е. температура, при которой две фазы находятся в равновесии при данном давлении. (Если  $P = 1$  атм, то обычно говорят о нормальной температуре плавления, нормальной температуре кипения и т. п.)

$\Delta S_T^{\circ}$  – изменение энтропии 1 моля в процессе фазового перехода вещества.

Очевидно, что знак  $\Delta S_T^{\circ}$  в процессе фазового перехода можно оценить с учетом характера агрегатного состояния вещества в обеих фазах.



**3. Рассмотрим изотермический процесс сжатия или расширения идеального газа.**

Энтропия конденсированных фаз практически не меняется при изменении внешнего давления. Напротив, энтропия газовой фазы существенно зависит от давления, поскольку его величина влияет на неупорядоченность в газовой среде.

Рассмотрим изотермический процесс расширения или сжатия идеального газа. Для вычисления  $\Delta S$  в указанном процессе воспользуемся, как и прежде, уравнением (2) и, подставив туда величину  $\delta Q$  из первого закона термодинамики в отсутствие полезной работы ( $\delta A' = 0$ )

$$\delta Q = dU + PdV,$$

получим

$$dS = \frac{dU + PdV}{T}. \quad (11)$$

Вспомним, что внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры  $U = U(T)$ , поэтому в рассматриваемых изотермических условиях внутренняя энергия идеального газа не меняется, т. е.  $U = \text{const}$  или  $dU = 0$ . Учитывая сказанное, перепишем (11):

$$dS = \frac{PdV}{T}. \quad (12)$$

Выразим из уравнения состояния идеального газа для 1 моля ( $PV = RT$ ) величину  $P / T$  и, подставив полученное выражение в (12), проинтегрируем последнее:

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RdV}{V}. \quad (13)$$

Получаем, что изменение энтропии 1 моля идеального газа при его изотермическом расширении или сжатии можно вычислить по уравнению

$$\Delta S_T = R \ln(V_2 / V_1) \quad (15)$$

или

$$\Delta S_T = R \ln(P_1 / P_2). \quad (16)$$

(При решении было учтено, что при  $T = \text{const}$  соблюдается условие  $P_1 V_1 = P_2 V_2$ ).

**4. Рассмотрим процесс сжатия или расширения идеального газа при одновременном изменении его температуры.**

Воспользуемся формулой (11) и, учитывая, что  $dU = C_V dT$ , перепишем ее в виде

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{P}{T} dV. \quad (17)$$

Если вспомнить также, что для 1 моля идеального газа  $P/T = R/V$ , то (17) можно записать

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V} dV. \quad (18)$$

Проинтегрировав (18) при  $C_V = \text{const}$ , получим выражение для изменения энтропии в процессе, в котором одновременно изменяются температура и объем 1 моля идеального газа:

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (19)$$

Учитывая, что для этого же газа  $C_V = C_p - R$ , а также вспомнив известное соотношение  $\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$ , преобразуем (19) и получим

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{P_1}{P_2}. \quad (20)$$

Уравнение (20) используется для вычисления изменения энтропии 1 моля идеального газа в процессе, в котором одновременно изменяются его температура и давление.

## **§ 25. Изменения энтропии в процессе протекания химической реакции**

Пусть при  $T = \text{const}$  и  $P = \text{const}$  протекает химическая реакция:



Вспомним, что  $S$  является функцией состояния, поэтому для любого процесса, в том числе реакции, можно записать

$$\Delta S_T = \sum_{\text{прод.}} \nu_i S_{T,i} - \sum_{\text{исход.}} \nu_j S_{T,j}, \quad (1)$$

где  $S_{T,i}$  и  $S_{T,j}$  – абсолютные молярные энтропии соответственно  $i$ -х продуктов и  $j$ -х исходных веществ при данных температуре и давлении (Дж/(моль·К));  $\nu_i$  и  $\nu_j$  – числа молей соответственно продуктов и исходных веществ или их стехиометрические коэффициенты (моль).

Подставим в уравнение (1) значение абсолютной молярной энтропии каждого участника при  $P = 1$  атм, которое может быть рассчитано по уравнению (см. уравнение (7) в предыдущем параграфе):

$$S_{T_2,i}^{\circ} = S_{T_1,i}^{\circ} + C_{p,298,i}^{\circ} \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (2)$$

Напомним, что (2) получено при условии, что теплоемкость вещества не зависит от температуры  $C_p \neq C_p(T)$  и считается постоянной величиной, равной стандартной изобарной теплоемкости  $C_{p,i} = C_{p,298,i}^{\circ}$ .

Примем, что  $T_1 = 298$  К, тогда абсолютная энтропия любого  $i$ -го вещества при какой-либо  $T$  и  $P = 1$  атм

$$S_{T,i}^{\circ} = S_{298,i}^{\circ} + C_{p,298,i}^{\circ} \ln \frac{T}{298}. \quad (3)$$

Если в уравнение (1) вместо энтропии каждого участника подставить ее значение, рассчитываемое по уравнению (3), и сгруппировать однородные члены, то получим выражение для вычисления стандартного изменения энтропии в процессе протекания химической реакции при соответствующей температуре  $T$ :

$$\Delta S_T^{\circ} = \Delta S_{298}^{\circ} + \Delta C_{p,298}^{\circ} \ln \frac{T}{298}. \quad (4)$$

Чтобы решить (4), надо знать величину  $\Delta S_{298}^{\circ}$ , т. е. стандартное изменение энтропии химической реакции, протекающей при стандартной температуре  $T = 298$  К. Величина  $\Delta S_{298}^{\circ}$  также может быть вычислена по уравнению (1), в которое подставляются табличные значения стандартной молярной энтропии  $S_{298}^{\circ}$  каждого из участников:

$$\Delta S_{298}^{\circ} = \sum_{\text{прод.}} \nu_i S_{298,i}^{\circ} - \sum_{\text{исход.}} \nu_j S_{298,j}^{\circ}. \quad (5)$$

Ⓚ Подумайте, как, пользуясь таблицей термодинамических характеристик веществ, можно двумя способами вычислить изменение энтропии при испарении, например, 1 моля жидкой воды.

## Лекция 6

# ТЕМА: ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

### § 26. Общее представление о термодинамических потенциалах

Важнейшей характеристикой любого термодинамического процесса является величина изменения соответствующего термодинамического потенциала и ее знак.

*Величина изменения* термодинамического потенциала позволяет количественно оценить максимальную полезную работу, которая может быть совершена в данном процессе при условии, что он протекал обратимо. Сравнив ее величину с работой в реальном процессе, мы тем самым можем оценить эффективность или производительность последнего. В свою очередь *знак изменения* термодинамического потенциала позволяет судить о направленности процесса при заданных условиях в любых, в том числе и открытых, системах.

**Термодинамический потенциал** – это такая функция состояния, убыль которой при обратимом протекании процесса при постоянстве некоторых двух параметров ( $x, y$ ) равна максимальной полезной работе  $A'_{\max}$ , которую может совершить система, а при необратимом протекании процесса при тех же условиях больше величины  $A'_{\max}$  (которая может быть совершена в обратимом).

Обозначим через  $\Pi$  величину некоего термодинамического потенциала. Тогда, обозначив  $A'_{\max} = A'$ , для термодинамического потенциала, в соответствии с его определением, можно записать:

$$-\Delta\Pi_{x,y} \geq A'. \quad (1)$$

Отметим, что убыль с обратным знаком всегда положительна,

$$\text{т. к. } \Pi_2 < \Pi_1, \text{ значит } -\Delta\Pi_{x,y} = -(\Pi_2 - \Pi_1) = \Pi_1 - \Pi_2 > 0.$$

Подобное соотношение можно получить лишь для четырех функций состояния: внутренней энергии  $U$ , энтальпии  $H$ , энергии Гиббса  $G$  и энергии Гельмгольца  $F$ . Следовательно, эти четыре функции являются термодинамическими потенциалами, причем параметры, при сохранении которых выполняется условие (1), для каждой из функций будут свои.

Поскольку большинство процессов протекает при  $P = \text{const}$  и  $T = \text{const}$  или  $V = \text{const}$  и  $T = \text{const}$ , то для практического использования важны именно эти термодинамические потенциалы, которые называются соответственно изобарно-изотермическим и изохорно-изотермическим потенциалами.

Докажем существование этих двух потенциалов, т. е. справедливость для них соотношения (1) при указанных выше условиях.

Запишем объединенное уравнение I и II законов с учетом всех видов работы:

$$TdS \geq dU + PdV + \delta A'. \quad (2)$$

Знак « $>$ » в уравнении (2) стоит для необратимых, а знак « $=$ » для обратимых процессов.

Приведем (2) к виду (1) и для этого выразим в (2) величину элементарной полезной работы  $\delta A'$ :

$$TdS - dU - PdV \geq \delta A'. \quad (3)$$

Пусть процесс протекает при  $P = \text{const}$  и  $T = \text{const}$ , тогда для этих условий можно переписать (3):

$$d(TS) - dU - d(PV) \geq \delta A' \quad (4)$$

или

$$-d(U - TS + PV) \geq \delta A'. \quad (5)$$

Вспомним, что  $U + PV = H$ , поэтому упростим последнее уравнение

$$-d(H - TS) \geq \delta A'. \quad (6)$$

Введем новую функцию  $G$ , которая равна

$$G = H - TS, \quad (7)$$

и назовем ее энергией Гиббса. Очевидно, что  $G$  является функцией состояния, поскольку входящие в нее  $H$ ,  $T$  и  $S$  являются функциями состояния. Перепишем (6), указав выбранные условия

$$-dG_{P,T} \geq \delta A', \quad (8)$$

и, проинтегрировав выражение (8), получим

$$-G_{P,T} \geq A'. \quad (9)$$

Таким образом, с помощью (8) или (9) (сравнить с уравнением (1)) мы доказали, что в изобарно-изотермических условиях термодинамическим потенциалом является энергия Гиббса, т. е. к ней применимо данное вначале общее определение: убыль энергии Гиббса в обратимом

изобарно-изотермическом процессе равна максимальной полезной работе, а в необратимом процессе при тех же условиях больше максимальной полезной работы, которую может совершить система в обратимом.

Пусть процесс протекает при  $V = \text{const}$  и  $T = \text{const}$ , тогда для этих условий можно переписать (3):

$$d(TS) - dU \geq \delta A' \quad (10)$$

или

$$-d(U - TS) \geq \delta A'. \quad (11)$$

Введем новую функцию  $F$ , которая равна

$$F = U - TS, \quad (12)$$

и назовем ее энергией Гельмгольца. Очевидно, что  $F$  является функцией состояния, т. к.  $U$ ,  $T$  и  $S$  – это функции состояния. Перепишем (11), указав условия:

$$-dF_{V,T} \geq \delta A'. \quad (13)$$

Получим интегральное выражение из дифференциальной записи уравнения (13):

$$-\Delta F_{V,T} \geq A'. \quad (14)$$

Таким образом, мы доказали, что в изохорно-изотермических условиях термодинамическим потенциалом является энергия Гельмгольца, т. е. к ней также применимо определение, данное вначале.

Из уравнений (9) и (14) следует, что в обратимом процессе система совершает работу за счет убыли термодинамического потенциала. Если же работа совершается над системой, то величина термодинамического потенциала должна возрастать.

Используя вышеприведенную схему вывода, можно было бы аналогично доказать, что внутренняя энергия  $U$  является изохорно-изоэнтروпийным, а энтальпия  $H$  – изобарно-изоэнтропийным потенциалами.

## § 27. Связь между энергией Гиббса и энергией Гельмгольца

Запишем выражения для энергии Гиббса и энергии Гельмгольца, полученные в предыдущем параграфе:

$$G = H - TS; \quad (1)$$

и

$$F = U - TS. \quad (2)$$

Подставим в (1) значение энтальпии  $H = U + PV$  и получим

$$G = U + PV - TS. \quad (3)$$

Сгруппируем в уравнении (3) слагаемые

$$G = (U - TS) + PV$$

и, учитывая (2), перепишем выражение для энергии Гиббса:

$$G = F + PV. \quad (4)$$

Возьмем полный дифференциал  $G$  по всем переменным:

$$dG = dF + PdV + VdP. \quad (5)$$

Очевидно, что в уравнении (5) слагаемое  $VdP = 0$ , поскольку  $G$  является изобарно-изотермическим потенциалом ( $P = \text{const}$  и  $T = \text{const}$ ).

После интегрирования (5) получаем

$$\Delta G = \Delta F + P\Delta V. \quad (6)$$

Вспомним (см. § 11), что для химической реакции  $P\Delta V = \Delta\nu RT$ , и поэтому уравнение (6) можно переписать:

$$\Delta G = \Delta F + \Delta\nu RT. \quad (7)$$

(Величина  $\Delta\nu$  – это разность числа газовых молей продуктов и исходных веществ в процессе протекания химической реакции).

Уравнение (7) дает взаимосвязь между изменением энергии Гиббса и изменением энергии Гельмгольца любого термодинамического процесса. Очевидно, что для процессов, протекающих в конденсированных фазах без участия газов, или для процессов, в которых  $\Delta\nu = 0$ , эти изменения будут численно равны:  $\Delta G = \Delta F$ .

Можно показать, что после дифференцирования (1) и (2) при соответствующих данным процессам условиях получим

$$dG = dH - TdS; \quad (8)$$

$$dF = dU - TdS. \quad (9)$$

Интегрирование последних уравнений позволяет записать:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S; \quad (10)$$

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S. \quad (11)$$

Если давление  $P = 1$  атм, то при данной  $T = \text{const}$  уравнение (10) будет иметь вид

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ. \quad (12)$$

Величина  $\Delta G_T^\circ$  называется **стандартным изменением энергии Гиббса**. (Физический смысл этой величины см. далее § 33.)

Очевидно, что уравнение (12) позволяет рассчитывать  $\Delta G_T^\circ$  любой химической реакции по термодинамическим характеристикам ее участников (т. е. по термодинамическим данным, приведенным в таблицах справочников).

## **§ 28. Термодинамические потенциалы как критерии направленности процесса и равновесия в любых термодинамических системах**

Вспомним, что II закон впервые позволил говорить о термодинамическом критерии направленности процесса, но пока только в изолированной системе. Таким критерием явилась энтропия, точнее, величина ее изменения  $\Delta S$ . Так как в изолированной системе  $U = \text{const}$ ,  $m = \text{const}$ ,  $V = \text{const}$ , то для  $\Delta S$  можно записать:

$$\Delta S_{U,V} \geq 0, \quad (1)$$

т. е. в изолированной системе самопроизвольно протекают те процессы, в которых энтропия увеличивается.

Отметим при этом, что энтропия не является термодинамическим потенциалом, поскольку для нее невозможно получить соотношение вида

$$-\Delta \Pi_{x,y} \geq A'. \quad (2)$$

Воспользуемся соотношением (2), справедливым лишь для термодинамических потенциалов, и перепишем его для двух наиболее часто употребляемых на практике потенциалов: энергии Гиббса и энергии Гельмгольца:

$$-\Delta G_{P,T} \geq A'; \quad (3)$$

$$-\Delta F_{V,T} \geq A'. \quad (4)$$

Будем рассматривать процессы, в которых отсутствует полезная работа, т. е. отсутствуют внешние силы сопротивления, например, химическую реакцию. Тогда (3) и (4) можно переписать:

$$-\Delta G_{P,T} \geq 0; \quad (3a)$$

$$-\Delta F_{V,T} \geq 0. \quad (4a)$$

Умножив правую и левую часть уравнений на  $(-1)$ , получаем:



$$\Delta G_{P,T} \leq 0; \quad (5)$$

$$\Delta F_{V,T} \leq 0. \quad (6)$$

Из (5) следует, что если при  $P = \text{const}$  и  $T = \text{const}$  протекает необратимый процесс, то изменение термодинамического потенциала в нем будет меньше нуля:

$$\Delta G_{P,T} < 0 \quad (7)$$

или

$$G_2 - G_1 < 0, \quad (8)$$

а это значит, что  $G_2 < G_1$ .

Следовательно, **химический процесс в изобарно-изотермических условиях будет протекать самопроизвольно в сторону уменьшения энергии Гиббса.**

Когда величина  $G$  достигает своего минимального значения, она перестает изменяться:

$$G = G_{\min} = \text{const},$$

а это значит, что

$$\Delta G_{P,T} = 0. \quad (9).$$

При условии (9) в системе наступает состояние термодинамического равновесия, что является признаком протекания обратимого процесса.

Используя (6), можно прийти к аналогичным соотношениям, но для изохорно-изотермического процесса. Поэтому условием самопроизвольного протекания необратимого процесса при изохорно-изотермических условиях является:

$$\Delta F_{V,T} < 0, \quad (10)$$

а условием равновесия (протекания обратимого процесса) при тех же условиях будет

$$\Delta F_{V,T} = 0. \quad (11)$$

Из сказанного следует, что если в соответствующих условиях эти величины положительны

$$\Delta G_{P,T} > 0 \text{ и } \Delta F_{V,T} > 0,$$

то такие процессы самопроизвольно протекать не будут (т. е. их самопроизвольное протекание возможно только в обратном направлении).

Таким образом, термодинамические потенциалы можно рассматривать как критерии направленности процесса и критерии термодинамического равновесия в соответствующих условиях.

Можно представить графические зависимости величины любого термодинамического потенциала от пути протекания самопроизвольного и несамопроизвольного химических процессов: очевидно, что состоянию равновесия на этих кривых будет соответствовать потенциальная яма с минимальным значением величины термодинамического потенциала.

## § 29. Общее представление о характеристических функциях

**Характеристической функцией** называют такую функцию состояния, с помощью которой или ее частных производных можно в явном виде выразить то или иное свойство (термодинамический параметр) системы. В термодинамике существует 5 характеристических функций:  $U$ ,  $H$ ,  $G$ ,  $F$  и  $S$ .

Докажем, например, что наиболее важные для практики термодинамические потенциалы  $G$  и  $F$  являются также характеристическими функциями. С этой целью найдем, чему равны значения их частных производных по соответствующим переменным, и выясним их физический смысл.

Для этого запишем объединенное уравнение I и II законов термодинамики для обратимых процессов с учетом всех видов работы:

$$TdS = dU + PdV + \delta A' \quad (1)$$

(напомним при этом, что I закон записан нами для закрытых систем в отсутствие массообмена с окружающей средой).

Рассмотрим химические процессы, в которых полезная работа не совершается ( $\delta A' = 0$ ), тогда

$$TdS = dU + PdV. \quad (2)$$

Запишем выражение для энергии Гиббса:

$$G = H - TS = U + PV - TS \quad (3)$$

и возьмем полный дифференциал по всем переменным уравнения (3):

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT. \quad (4)$$

Подставим в уравнение (4) вместо  $TdS$  его значение из (2):

$$dG = dU + PdV + VdP - dU - PdV - SdT \quad (5)$$

и после сокращения получим

$$dG = VdP - SdT. \quad (6)$$

Уравнение (6) подтверждает известное свойство энергии Гиббса как функции двух переменных  $P$  и  $T$  (для закрытой системы), т. е. из (6) следует, что

$$G = G(P, T). \quad (7)$$

Учитывая также, что  $G$  является функцией состояния, представим ее полный дифференциал как сумму частных производных по этим переменным:

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT. \quad (8)$$

Уравнения (6) и (8) – это полные дифференциалы энергии Гиббса при отсутствии в системе массообмена и полезной работы. Величина  $dG$  показывает бесконечно малое изменение энергии Гиббса в процессе, в котором происходит бесконечно малое изменение параметров:  $P$  на  $dP$  и  $T$  на  $dT$  в отсутствие массообмена.

Сравнив множители перед  $dP$  и  $dT$  в уравнениях (6) и (8), увидим, что

$$\left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V; \quad (9)$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S. \quad (10)$$

Уравнения (9) и (10) доказывают, что  $G$  – характеристическая функция двух переменных  $P$  и  $T$ . С помощью частных производных мы выразили в явном виде такие характеристики системы, как объем  $V$  и энтропия  $S$ .

#### **Рассмотрим физический смысл частных производных.**

Частная производная  $\left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$  показывает, как величина  $G$  зависит от величины давления  $P$  при  $T = \text{const}$ . Так как  $V$  всегда величина положительная, то с увеличением давления энергия Гиббса будет всегда увеличиваться (или наоборот). Можно также сказать, что при изотермическом увеличении давления на единицу величина  $G$  увеличивается на  $V$  единиц (т. е. объем  $V$  численно равен изменению энергии Гиббса  $\Delta G$  при изменении давления  $\Delta P$  на единицу).

Частная производная  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$  показывает, как величина  $G$  зависит от величины температуры  $T$  при  $P = \text{const}$ . Так как  $S$  всегда величина положительная, т. е.  $-S < 0$ , то с увеличением температуры величина энергии Гиббса будет всегда уменьшаться (или наоборот). Например, при изобарическом увеличении температуры на единицу величина  $G$  уменьшается на  $S$  единиц (т. е. величина энтропии с обратным знаком  $-S$  численно равна изменению энергии Гиббса  $\Delta G$  при изменении температуры  $\Delta T$  на единицу).

Поскольку энергия Гиббса, как известно, является термодинамическим потенциалом, то и само изменение энергии Гиббса позволяет выразить такую важную характеристику процесса, как полезная работа. Вспомним, что для обратимого изобарно-изотермического процесса можно записать:

$$-\Delta G_{P,T} = A'. \quad (11)$$

Таким образом, уравнения (9), (10) и (11) показывают нам, что энергия Гиббса является характеристической функцией (см. ее определение).

Рассуждая таким же образом, можно вывести подобные соотношения для энергии Гельмгольца  $F$  и доказать, что она также является характеристической функцией.

Запишем выражение для энергии Гельмгольца

$$F = U - TS \quad (12)$$

и возьмем полный дифференциал по всем переменным уравнения (12):

$$dF = dU - TdS - SdT. \quad (13)$$

Подставим в уравнение (13) вместо  $TdS$  его значение из (2):

$$dF = dU - dU - PdV - SdT \quad (14)$$

и после сокращения получим

$$dF = -PdV - SdT. \quad (15)$$

Уравнение (15) подтверждает известное свойство энергии Гельмгольца как функции двух переменных  $V$  и  $T$ , т. е. из (15) следует, что

$$F = F(V, T). \quad (16)$$

Поскольку  $F$ , как и  $G$ , является функцией состояния, представим ее полный дифференциал как сумму частных производных по этим переменным:

$$dF = \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT. \quad (17)$$

Сравнивая (15) и (17), получим

$$\left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -P; \quad (18)$$

$$\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S. \quad (19)$$

Полученные частные производные выражают в явном виде такие характеристики системы, как давление  $P$  и энтропия  $S$ . Физический смысл производных (18) и (19) можно получить, рассуждая аналогичным (см. комментарии к формулам (9) и (10)) образом.

Являясь термодинамическим потенциалом, энергия Гельмгольца, точнее, ее изменение позволяет также выразить в изохорно-изотермических условиях такую важную характеристику процесса, как полезная работа. Вспомним, что для обратимого изохорно-изотермического процесса можно записать

$$-\Delta F_{V,T} = A'. \quad (20)$$

Таким образом, уравнения (18), (19) и (20) показывают нам, что энергия Гельмгольца также является характеристической функцией (см. ее определение).

Для остальных характеристических функций, рассуждая аналогичным образом, можно получить значения соответствующих частных производных. При этом напомним, что энтропия, являясь характеристической функцией, не является термодинамическим потенциалом, т. е. ее изменение не позволяет нам выразить величину полезной работы (получить соотношения типа (11) и (20)).

② Запишите производные, которые характеризуют зависимость изменения энергии Гиббса химической реакции от давления (при  $T = \text{const}$ ) и от температуры (при  $P = \text{const}$ ) в закрытой системе. Чему равна каждая из них? Поясните, может ли величина  $\Delta G$  уменьшаться с увеличением давления.

## Лекция 7

# ТЕМА: ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ВЕЩЕСТВА

### § 30. Полный дифференциал энергии Гиббса для открытой многокомпонентной системы

В закрытой системе нет обмена массой, и потому термодинамические потенциалы зависят только от двух соответствующих параметров, например, для  $G$  и  $F$  можно записать

$$G = G(P, T) \text{ и } F = F(V, T).$$

В открытой системе масса и состав могут меняться, поэтому и энергия Гиббса, и энергия Гельмгольца, кроме указанных параметров, будут также зависеть от количества компонентов  $k$  и массы каждого из них  $n_i$  (числа молей):

$$G = G(P, T, n_1, n_2, \dots, n_k) \quad (1)$$

и

$$F = F(V, T, n_1, n_2, \dots, n_k), \quad (2)$$

где  $n_i$  – число молей  $i$ -го компонента, а  $k$  – количество компонентов в открытой системе.

Рассмотрим энергию Гиббса открытой многокомпонентной системы и запишем ее полный дифференциал. В соответствии со свойствами  $G$  как функции состояния, ее полный дифференциал можно представить как сумму частных производных по каждой из переменных, количество которых в данном случае равно  $(2 + k)$ :

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_1, \dots, n_k} dP + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_1, \dots, n_k} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2, \dots, n_k} dn_1 + \dots \\ + \left( \frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{P, T, n_1, \dots, n_{k-1}} dn_k. \quad (3)$$

Уравнение (3) позволяет рассчитать бесконечно малое изменение энергии Гиббса открытой системы в результате бесконечно малого изменения каждого из соответствующих параметров:  $P$  на  $dP$ ,  $T$  на  $dT$ ,  $n_1$  на  $dn_1$  и т. д., происходящего при постоянстве всех остальных параметров.

### § 31. Химический потенциал компонента в смеси и его физический смысл

Химическим потенциалом любого  $i$ -го компонента в открытой системе назвали частную производную энергии Гиббса по числу молей соответствующего компонента:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_{j \neq i}} = \mu_i. \quad (4)$$

Физический смысл этой величины состоит в том, что  $\mu_i$  численно равен изменению энергии Гиббса открытой системы, которое наблюдается при добавлении в нее 1 моля данного компонента при постоянных  $P$ ,  $T$  и числах молей остальных компонентов (номер  $j$ -й которых не равен номеру данного  $i$ -го).

Очевидно, что химический потенциал  $\mu_i$  может быть представлен частной производной любого из четырех термодинамических потенциалов по числу молей данного компонента при постоянстве соответствующих параметров. Например, аналогично можно записать в изохорно-изотермических условиях:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{V, T, n_{j \neq i}} = \mu_i.$$

Постоянство числа молей компонентов обуславливает постоянство их соотношения, а постоянство соотношения молей означает постоянство состава. Следовательно, условие в (4) означает, что производная рассматривается при постоянных  $P$ ,  $T$  и составе системы.

Например, в системе, содержащей компоненты А, В и С в количестве 100, 300 и 200 молей соответственно, соотношение молей (состав) равно:  $n_A : n_B : n_C = 1 : 3 : 2$ . При этом, добавляя в систему с большой массой компонентов 1 моль любого из них, мы не изменим ее состав или соотношение. Поэтому, чтобы при добавлении 1 моля в систему ее состав не менялся, масса компонентов (системы), как в нашем примере, должна быть большой. Таким образом, состав можно сохранять, изменяя массу компонентов незначительно!

Значит, химический потенциал компонента в смеси зависит от давления, температуры и состава системы:

$$\mu_i = \mu_i(P, T, \text{состав}). \quad (5)$$

Учитывая (4), полный дифференциал энергии Гиббса (уравнение (3)) можно переписать:

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_1, \dots, n_k} dP + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_1, \dots, n_k} dT + \mu_1 dn_1 + \dots + \mu_k dn_k. \quad (6)$$

Вспомним также, что энергия Гиббса является характеристической функцией, поэтому для открытой системы имеем

$$\left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_1, \dots, n_k} = V, \quad (7)$$

а

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_1, \dots, n_k} = -S. \quad (8)$$

В нашем случае  $V$  – это общий объем системы данного состава при данной  $T$ , а  $S$  – это ее энтропия при данных давлении и составе. Учитывая (7) и (8), уравнение (6) можно окончательно переписать:

$$dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i. \quad (9)$$

Уравнение (9) – это важнейшее уравнение химической термодинамики, или **фундаментальное уравнение Гиббса**. Данное уравнение выражает полный дифференциал энергии Гиббса для открытой многокомпонентной системы.

### § 32. Уравнение Гиббса – Дюгема. Химический потенциал чистого вещества

Из уравнения (9) следует, что для изобарно-изотермического процесса в открытой системе полный дифференциал энергии Гиббса равен:

$$dG_{P, T} = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i. \quad (1)$$

Это бесконечно малое изменение энергии Гиббса, которое наблюдается при бесконечно малом изменении количества молей любого из компонентов в системе неизменного состава (1-го компонента на величину  $dn_1$ , 2-го – на величину  $dn_2$ , ... и  $k$ -го – на величину  $dn_k$ ).

Проинтегрируем (1) от состояния, когда в системе нет компонентов ( $(n_i)_1 = 0$  и  $G_1 = 0$ ) до состояния, когда они добавлены ( $(n_i)_2 = n_i$  и  $G_2 = G$ ):



$$\int_0^G dG = \int_0^{n_i} \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (2)$$

или

$$\int_0^G dG = \sum_{i=1}^k \int_0^{n_i} \mu_i dn_i. \quad (3)$$

Чтобы при решении (3) величину  $\mu_i$  можно было бы вынести из-под знака интеграла, она должна быть постоянной для каждого компонента. Вспомним, что

$$\mu_i = \mu_i(P, T, \text{состав}),$$

а в наших условиях при  $P = \text{const}$  и  $T = \text{const}$  имеем

$$\mu_i = \mu_i(\text{состав}).$$

Следовательно, для сохранения постоянства  $\mu_i$  каждого компонента необходимо при введении компонентов поддерживать постоянным состав системы (т. е. вводить компоненты так, чтобы сохранялось постоянное соотношение их молей):

$$n_1 : n_2 : \dots : n_k = \text{const}.$$

В результате после интегрирования (3) получим

$$G_{P, T} = \sum_{i=1}^k \mu_i n_i. \quad (4)$$

Выражение (4) является одним из вариантов уравнения Гиббса – Дюгема и показывает, что **энергия Гиббса открытой многокомпонентной системы является экстенсивной величиной**, т. е. зависит от числа компонентов и массы каждого из них.

Например, для системы из трех компонентов ( $k = 3$ ) при  $P = \text{const}$  и  $T = \text{const}$

$$G_{P, T} = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \mu_3 n_3.$$

Если же мы имеем чистое вещество, или однокомпонентную систему ( $k = 1$ ), то ее энергия Гиббса

$$G_{P, T} = \mu n, \quad (5)$$

откуда получаем выражение для  $\mu$  чистого вещества:

$$\mu = \frac{G}{n} = \bar{G}. \quad (6)$$

Из (6) вытекает физический смысл этой величины: **химический потенциал чистого вещества  $\mu$**  – это его молярная энергия Гиббса при  $P = \text{const}$  и  $T = \text{const}$ . Это **интенсивная характеристика** вещества и не зависит от его массы (массы однокомпонентной системы), имеет размерность джоуль на моль, (Дж/моль).

### **§ 33. Свойства химического потенциала. Зависимость от давления и температуры**

Если к чистому веществу добавлять другие компоненты, то его химический потенциал уменьшается, а именно:

$$\mu \neq \mu_{i(\text{смесь})}, \text{ при этом всегда } \mu > \mu_{i(\text{смесь})}.$$

Химический потенциал характеризует состояние данного вещества в системе данного состава и зависит **от концентрации данного вещества в смеси и интенсивности его взаимодействия с другими компонентами системы.**

Мы покажем далее, что чем больше концентрация вещества, тем выше химический потенциал данного компонента. С другой стороны, чем сильнее взаимодействие с окружением, тем меньше величина  $\mu_i$  данного компонента. Поскольку любая система или любой ее компонент стремится к состоянию с минимальной энергией, то вещество будет самопроизвольно переходить туда, где его энергия, т. е. химический потенциал, будет меньше.

Из сказанного следует, что вещество будет переходить в ту часть системы, где меньше его концентрация и сильнее взаимодействие с другими компонентами. Следовательно, **величина химического потенциала является движущей силой перехода вещества из одной части системы в другую (или из одной системы в другую).**

С точки зрения термодинамики очень трудно получить абсолютно чистое вещество, т. к. из-за высокого значения химического потенциала его состояние будет термодинамически неустойчивым. Вещество всегда стремится к смешению с другими (содержит примеси), поскольку в результате этого самопроизвольного процесса химический потенциал вещества уменьшается.

Рассмотрим, как зависит химический потенциал чистого вещества  $\mu$  и компонента в смеси  $\mu_i$  от давления и температуры.

Для открытой *однокомпонентной* системы полный дифференциал можно записать

$$dG = VdP - SdT + \mu dn. \quad (7)$$

Поскольку  $\mu = \frac{G}{n} = \bar{G}$ , то для выражения полного дифференциала химического потенциала  $d\mu$  надо разделить все слагаемые в (7) на число молей  $n$  данного вещества. В итоге получим

$$d\bar{G} = \bar{V}dP - \bar{S}dT$$

или

$$d\mu = \bar{V}dP - \bar{S}dT. \quad (8)$$

Все молярные величины в (8) были получены как отношения:

$$\bar{V} = \frac{V}{n}, \quad \bar{S} = \frac{S}{n},$$

а последнее слагаемое  $\mu \left( \frac{dn}{n} \right)$  отсутствует, т. к. величина  $\left( \frac{dn}{n} \right) = 0$ .

Следовательно, из (8) вытекает, что при  $T = \text{const}$

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = \bar{V}, \quad (9)$$

а при  $P = \text{const}$

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P = -\bar{S}, \quad (10)$$

где  $\bar{V}$  – молярный объем, а  $-\bar{S}$  – молярная энтропия чистого вещества соответственно. Очевидно, что  $\mu$ , как и  $G$ , является характеристической функцией.

Для компонента в смеси уравнения (9) и (10) будут иметь вид

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_j} = \bar{V}_i, \quad (11)$$

где  $\bar{V}_i$  – парциальный молярный объем компонента в смеси данного состава и

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_j} = -\bar{S}_i, \quad (12)$$

где  $\bar{S}_i$  – парциальная молярная энтропия компонента в смеси данного состава.

Следует иметь в виду, что  $\bar{V} \neq \bar{V}_i$  и  $\bar{S} \neq \bar{S}_i$ . Это значит, что молярные характеристики чистого вещества и вещества в смеси, когда оно взаимодействует с другими компонентами системы при тех же давлениях и температуре, отличаются.

### § 34. Химический потенциал идеального газа

Участниками многих реакций являются газообразные вещества. Их поведение во многом определяется внешними условиями ( $P$ ,  $T$  и др.), и прежде всего их природой.

Рассмотрим чистый газ, находящийся при  $T = \text{const}$ . Для него, как было показано выше, можно записать

$$\frac{d\mu}{dP} = \bar{V},$$

откуда получаем

$$d\mu = \bar{V}dP. \quad (1)$$

Проинтегрируем (1) от состояния с давлением  $p_1 = p^\circ = 1$  атм и, следовательно, с  $\mu_1 = \mu^\circ$ , до состояния, когда давление станет равным  $p_2 = p$  атм и  $\mu_2 = \mu$ :

$$\int_{\mu^\circ}^{\mu} d\mu = \int_{p^\circ}^p \bar{V}dP$$

или

$$\mu - \mu^\circ = \int_{p^\circ}^p \bar{V}dP. \quad (2)$$

Окончательно в общем виде получим

$$\mu = \mu^\circ + \int_{p^\circ}^p \bar{V}dP. \quad (3)$$

По формуле (3) можно рассчитать химический потенциал любого газа при данной температуре. Величина  $\mu^\circ$ , соответствующая стандартному состоянию вещества при данной температуре, называется **стандартным химическим потенциалом**. Для газа – это химический потенциал при давлении газа  $p^\circ = 1$  атм и данной постоянной температуре. Следовательно,

$$\mu^\circ = \mu^\circ(\text{природа газа}, T). \quad (4)$$

Очевидно, что величина интеграла в уравнении (3) в изотермических условиях будет зависеть от природы и свойств газа, и для его решения необходимо знать зависимость молярного объема  $\bar{V}$  от давления  $P$ .

Рассмотрим идеальный газ. Выразим молярный объем из уравнения состояния идеального газа  $\bar{V} = \frac{RT}{P}$  и подставим в (3):

$$\mu = \mu^{\circ} + \int_{p^{\circ}}^p \frac{RT}{P} dP. \quad (5)$$

После интегрирования последнего выражения получим

$$\mu = \mu^{\circ} + RT \ln \frac{p}{p^{\circ}}. \quad (6)$$

Уравнение (6) позволяет рассчитывать химический потенциал идеального газа при данных  $T$  и  $P$ . Поскольку знаменатель под логарифмом равен 1 атм и числитель имеет размерность атмосфер (атм), то уравнение (6) можно переписать в виде

$$\mu = \mu^{\circ} + RT \ln p, \quad (7)$$

при этом величина  $p$ , стоящая под логарифмом, будет безразмерной и численно равной давлению идеального газа  $p$ , выраженному в атмосферах.

Очевидно, что зависимость величины  $\mu$  чистого идеального газа от различных факторов в общем виде можно представить как

$$\mu = \mu(\text{природа}, P, T).$$

Если же газ находится в смеси с другими, то химический потенциал любого  $i$ -го компонента будет

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln \frac{p_i}{p_i^{\circ}} \quad (8)$$

или

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln p_i. \quad (9)$$

В уравнении (8) величина  $p_i$  и  $p_i^{\circ}$  – это соответственно парциальное давление и стандартное парциальное давление (равное 1 атм)  $i$ -го компонента в идеальной газовой смеси, а  $p_i$  в (9) – безразмерная величина, численно равная парциальному давлению газа, выраженному в атмосферах.

## § 35. Химический потенциал реального газа

Рассмотрим реальный газ. Вернемся к уравнению для химического потенциала любого газа (см. уравнение (3) предыдущего § 34, лекция 7):

$$\mu = \mu^{\circ} + \int_{p^{\circ}}^p \bar{V} dp. \quad (1)$$

Чтобы вычислить для реального газа входящий в уравнение интеграл необходимо знать либо:

а) экспериментальную зависимость  $\bar{V}$  от  $P$  для реального газа. Тогда, построив график в координатах  $\bar{V} = \bar{V}(P)$ , можно рассчитать величину интеграла  $\int_{p^{\circ}}^p \bar{V} dp$  (т. е. интеграл вида  $\int_1^2 y dx$ ) как площадь под кривой указанной зависимости. Очевидно, что это сложная экспериментальная задача;

б) аналитическое выражение для  $\bar{V}$  реального газа. Выразить в явном виде величину  $\bar{V}$  из какого-либо уравнения состояния реального газа – непростая математическая задача, тем более, что для каждого конкретного газа в этих уравнениях константы имеют свои значения.

Химик Льюис в начале XX века (1901 г.) нашел выход из сложившейся ситуации: он предложил для реального газа вместо давления  $p$  (атм) использовать понятие «летучесть»  $f$  (атм) (от английского «fugacity») и заменить интеграл в уравнении (1) следующим выражением:

$$\int_{p^{\circ}}^p \bar{V} dp = RT \ln \frac{f}{f^{\circ}}. \quad (2)$$

С учетом поправки Льюиса уравнение для химического потенциала чистого реального газа примет вид

$$\mu = \mu^{\circ} + RT \ln \frac{f}{f^{\circ}}, \quad (3)$$

а для реального газа в смеси

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln \frac{f_i}{f_i^{\circ}}. \quad (4)$$

В формулах (3) и (4):

$f$  и  $f_i$  – летучесть чистого реального газа и его летучесть в смеси;

$f^\circ$  и  $f_i^\circ$  – стандартная летучесть чистого реального газа и его стандартная летучесть в смеси (равны 1 атм).

Упростим уравнения (3) и (4), записав

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln f \quad (3a)$$

и

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln f_i. \quad (4a)$$

В уравнениях (3a) и (4a)  $f$  и  $f_i$  – это безразмерные величины, численно равные летучестям чистого реального газа и реального газа в смеси, выраженным в атмосферах.

Физический смысл «летучести» можно сформулировать следующим образом:

**Летучесть – это такое давление, которое должен был бы производить реальный газ, чтобы оказывать при данной температуре такое же действие, что и идеальный**

или

**летучесть – это такое «исправленное» давление реального газа (не то, которое он имеет при данной  $T$ ), которое нужно подставить в выражение для химического потенциала идеального газа, чтобы получить значение химического потенциала для реального.**

Отметим, что величина  $f$  при  $T = \text{const}$  сильно зависит от величины  $p$  и природы газа. Например, при  $0^\circ \text{C}$  для  $\text{CO}_{(\text{газ})}$  при  $p = 1$  атм летучесть  $f = 1$  атм, а при  $p = 1200$  атм – летучесть  $f = 2700$  атм.

К использованию летучести  $f$  вместо давления  $p$  газа приходится прибегать на практике только при высоких давлениях, когда отклонения свойств рассматриваемого газа от свойств идеального становятся значительными. При небольших же давлениях (до  $2 \div 5$  атм) многие газы ведут себя как идеальные (подчиняются законам идеальных газов), т. е. давление и летучесть численно совпадают.

### § 36. Коэффициент летучести. Активность газа

Степень отклонения реального газа от идеального характеризуется коэффициентом летучести (коэффициентом активности)  $\gamma$ , который представляет отношение

$$\gamma = \frac{f}{p}. \quad (1)$$

**Величина  $\gamma$  условно показывает, во сколько раз свойства реального газа отличаются от свойств идеального при данной  $T$ .**

Следует отметить, что понятие «коэффициент активности» имеет отношение не только к газообразным веществам, но и к веществам, находящимся в твердой или жидкой фазах (твердым или жидким растворам), и характеризует степень отклонения этих систем от идеальных (см. далее § 49, 64).

Аналогичное соотношение можно записать и для смеси газов, в которой для каждого компонента будет свой коэффициент  $\gamma_i$ :

$$\gamma_i = \frac{f_i}{p_i}.$$

При этом  $\gamma$  (или  $\gamma_i$ ) может быть любым положительным числом. При уменьшении давления реального газа, как уже указывалось выше, его свойства приближаются к свойствам идеального, т. е. при

$$p \rightarrow 0 \text{ имеем } f \approx p, \text{ и поэтому } \gamma \rightarrow 1.$$

При этих условиях можно записать

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{f}{p} = 1. \quad (2)$$

Введем понятие «**активность**» газа. Запишем уравнения для химического потенциала идеального и реального газов в смеси. Для идеального

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln \frac{p_i}{p_i^{\circ}} \quad (3)$$

и для реального

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln \frac{f_i}{f_i^{\circ}}. \quad (4)$$

Соотношения, стоящие под логарифмом, принято называть активностью данного газа  $a_i$ , поэтому активность идеального газа равна

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^{\circ}}, \quad (5)$$

а активность реального газа также может быть записана как

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^{\circ}}. \quad (6)$$



Активность газа в смеси – это отношение давления (летучести) к стандартному давлению (летучести). Из (5) и (6) следует, что **активность  $a_i$  является безразмерной величиной**, которая численно равна для идеального газа его давлению

$$a_i = p_i, \text{ т. к. } p_i^\circ = 1,$$

а для реального газа – его летучести:

$$a_i = f_i, \text{ т. к. } f_i^\circ = 1.$$

В этой связи активность реального газа можно также записать как  $a_i = p_i \gamma_i$ .

Благодаря введению понятия «активность» выражения для химического потенциала любого газа в смеси можно представить с помощью одного общего уравнения

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i. \quad (7)$$

Вспомним, что уравнение получено при  $T = \text{const}$ , и поэтому для любого газа имеем

$$\mu_i = \mu_i(T, a_i) \quad \text{и} \quad \mu_i^\circ = \mu_i^\circ(T).$$

Величина  $\mu_i^\circ$ , как указывалось ранее, является стандартным химическим потенциалом газа, т. е. потенциалом при стандартных условиях ( $a_i = 1$  при  $T = \text{const}$ ).

За стандартное состояние идеальной газовой смеси выбирается такое гипотетическое состояние, когда каждый компонент обладает свойствами идеального газа, и при этом его давление при данной  $T$  равно 1 атмосфере. Отметим, что  $P_{\text{общ.}}$  в такой смеси не равно 1 атм ( $P_{\text{общ.}} = \sum p_i$ ).

⓪ Запишите полный дифференциал энергии Гельмгольца для открытой двухкомпонентной системы. Поясните, какая производная характеризует величину химического потенциала второго компонента и сформулируйте физический смысл этой величины.

## Лекция 8

### ТЕМА: ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

#### § 37. Общая характеристика состояния химического равновесия

Большинство химических реакций обратимы, т. е. протекают одновременно в прямом и обратном направлениях. При этом через какое-то время наступает состояние, которое называют **химическим равновесием**. Химическое равновесие относится к устойчивым равновесиям и характеризуется следующими признаками:

– скорости прямой и обратной реакций становятся одинаковыми:

$$\overset{\rightarrow}{v} = \overset{\leftarrow}{v}; \quad (1)$$

– наблюдается **неизменность равновесного состояния**, т. е. постоянство всех параметров (активностей, концентраций, давлений участников и т. п.) при сохранении внешних условий.

Действительно, с учетом (1), количество прореагировавшего вещества по прямой реакции равно его количеству, образовавшемуся по обратной реакции. Все параметры в состоянии равновесия называются **равновесными**. (Но постоянство параметров не является доказательством того, что система находится в состоянии равновесия: возможно, это просто односторонняя (необратимая) реакция, протекающая с очень маленькой скоростью);

– состояние химического равновесия – это **динамическое состояние**. Это значит, что реакция не прекращается, а протекает в прямом и обратном направлениях с одинаковой скоростью;

– химическое равновесие характеризуется **подвижностью**. Равновесная система при оказании на нее внешнего воздействия переходит в новое состояние с другими равновесными параметрами (равновесие смещается), а при снятии воздействия – возвращается в исходное. Возврат системы в исходное состояние после снятия воздействия служит доказательством того, что она, до оказания воздействия, находилась в состоянии равновесия;

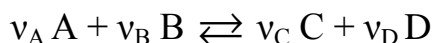
Смещение равновесия под действием различных факторов качественно оценивается с помощью **принципа Ле Шателье** (1885 г.): **если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказать**

**какое-либо воздействие, то равновесие будет смещаться в сторону того процесса, протекание которого уменьшает приложенное воздействие.** Такими факторами могут быть внешнее давление, температура, концентрации или давления реагентов и др.;

– значения **соответствующих термодинамических потенциалов** в состоянии химического равновесия в системе **принимают минимальное значение.** Так, в изобарно-изотермическом процессе  $G_{P,T} = \min$ , в изохорно-изотермическом процессе  $F_{V,T} = \min$  и т. п. (при этом их изменение в данном состоянии не происходит, т. е. равно нулю);

– в состоянии химического равновесия **к системе применим закон действующих масс.** Этот закон впервые был сформулирован в 1867 г. К. Гульдбергом и П. Вааге в отношении скорости химической реакции, точнее, ее зависимости от концентрации реагирующих веществ (кинетическая интерпретация). Но, при использовании условия (1), была установлена следующая закономерность: **отношение произведения равновесных концентраций продуктов, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, к аналогичному произведению для исходных веществ при данной температуре есть величина постоянная и называется константой химического равновесия  $K_c$ .**

Выраженная через равновесные концентрации участников константа химического равновесия  $K_c$  называется **концентрационной.** Так, для реакции



концентрационная константа запишется следующим образом:

$$K_c = \frac{c_C^{v_C} \cdot c_D^{v_D}}{c_A^{v_A} \cdot c_B^{v_B}}, \quad (2)$$

где все  $c_i$  – равновесные концентрации участников реакции. Выражение (2) представляет собой математическую запись закона действующих масс.

Константу химического равновесия можно выражать через любые равновесные параметры (активности  $a_i$ , концентрации  $c_i$ , давления  $p_i$ , летучести  $f_i$ , мольные доли  $x_i$  и т. п.), и тогда она, соответственно, обозначается  $K_a$ ,  $K_c$ ,  $K_p$ ,  $K_f$ ,  $K_x$  и др.

Константа  $K_a$  называется **термодинамической** константой химического равновесия и является самой строгой и универсальной характеристикой состояния химического равновесия, поскольку активность в общем случае учитывает все отклонения реальных систем от иде-

альных. Термодинамическая константа химического равновесия для указанной реакции запишется:

$$K_a = \frac{a_C^{v_C} \cdot a_D^{v_D}}{a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B}}. \quad (3)$$

Для гетерогенных реакций с участием газов необходимо учитывать, что:

- для твердых и жидких индивидуальных веществ постоянного состава  $a_i = 1$ ;
- для компонентов твердых и жидких растворов  $a_i = \gamma_i c_i$  (где  $\gamma_i$  – коэффициент активности);
- для идеального газа в смеси  $a_i = p_i$ ;
- для реального газа в смеси  $a_i = f_i$ .

Для гомогенных реакций с участием газов в соответствии с их свойствами в (2) подставляют либо  $p_i$ , и тогда считают  $K_p$ , либо  $f_i$ , и тогда считают  $K_f$ . Следовательно,  $K_p$  и  $K_f$  тоже термодинамические константы. Поскольку летучесть реального газа связана с давлением по формуле  $f_i = p_i \gamma_i$ , то легко показать, что и константы связаны между собой соотношением  $K_f = K_p K_\gamma$ .

Отметим, что концентрационная константа  $K_c$  обычно резко отличается от термодинамической  $K_a$ , и только для реакций с невысокими концентрациями участников эти константы практически совпадают (растворы ведут себя как идеальные:  $\gamma_i = 1$ ,  $a_i = c_i$  и  $K_a = K_c$ ).

Из закона следует, что константа химического равновесия не зависит от соответствующих равновесных параметров, а зависит только от температуры. (Строгое доказательство этого можно получить при выводе уравнения изотермы химической реакции – см. ниже).

### § 38. Термодинамическое условие химического равновесия. Физический смысл $\Delta G_{P,T}$

Рассмотрим реакцию, протекающую при  $P = \text{const}$  и  $T = \text{const}$ :



Термодинамическим условием равновесия в любой системе при этих условиях является

$$\Delta G_{P,T} = 0. \quad (1)$$

Получим выражение для  $\Delta G_{P,T}$  химической реакции через химические потенциалы ее участников. Вспомним, что для открытой мно-

гокомпонентной системы в изобарно-изотермических условиях полный дифференциал энергии Гиббса имеет вид

$$dG_{P,T} = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i . \quad (2)$$

Чтобы получить выражение для  $\Delta G_{P,T}$  в процессе протекания химической реакции, проинтегрируем (2). Возьмем начальные условия, когда  $(n_i)_1 = n_0$  и  $G_1 = G_0$ , и конечные условия, когда наступило химическое равновесие, т. е.  $(n_i)_2 = n_{\text{рав.}}$  и  $G_2 = G_{\text{рав.}}$ . В этом случае можно записать

$$\int_{G_0}^{G_{\text{рав.}}} dG_{P,T} = \int_{n_0}^{n_{\text{рав.}}} \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i . \quad (3)$$

Поскольку в общем случае  $\mu_i = \mu_i(P, T, \text{состав})$ , а в наших изобарно-изотермических условиях  $\mu_i = \mu_i(\text{состав})$ , то для выноса  $\mu_i$  из-под интеграла состав в процессе протекания реакции должен оставаться постоянным. Если будет соблюдаться такое условие, получим

$$G_{\text{рав.}} - G_0 = \sum_{i=1}^k \mu_i \int_{n_0}^{n_{\text{рав.}}} dn_i \quad \text{или} \quad G_{\text{рав.}} - G_0 = \sum_{i=1}^k \mu_i (n_{i, \text{рав.}} - n_{i, 0}) .$$

Значит, в этих условиях изменение энергии Гиббса будет равно

$$\Delta G_{P,T} = \sum_{i=1}^k \mu_i \Delta n_i . \quad (4)$$

В уравнении (4) величина  $\Delta n_i$  представляет разность:

$\Delta n_i = (n_{i, \text{рав.}} - n_{i, 0})$ , или изменение числа молей  $i$ -го участника к моменту наступления химического равновесия. При этом для исходных веществ:

$\Delta n_i$  – это расход, и поскольку  $n_{i, \text{рав.}} < n_{i, 0}$ , то  $\Delta n_i < 0$ ,  
а для продуктов реакции:

$\Delta n_i$  – это приход, и поскольку  $n_{i, \text{рав.}} > n_{i, 0}$ , то  $\Delta n_i > 0$ .

Введем понятие «пробег реакции». Количество пробегов реакции обозначают химической переменной  $\chi$  (хи) и рассчитывают по формуле

$$\chi = \frac{\Delta n_i}{\nu_i} . \quad (5)$$

Причем для данной реакции величина  $\chi$  для всех участников одинакова (т. к. все вещества реагируют в стехиометрическом соотношении) и, конечно, больше нуля. При этом, чтобы пробег был положи-

тельным ( $\chi > 0$ ), мы должны учесть знак и для  $v_i$ , т. е. принять, что для исходных веществ  $v_i < 0$ , а для продуктов  $-v_i > 0$ .

Например, если для реакции  $3\text{H}_{2(\text{газ})} + \text{N}_{2(\text{газ})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{газ})}$  к моменту наступления химического равновесия прореагирует 0,6 моля  $\text{H}_{2(\text{газ})}$ , то, в соответствии со стехиометрией, вместе с ним вступит в реакцию 0,2 моля  $\text{N}_{2(\text{газ})}$  и образуется 0,4 моля  $\text{NH}_{3(\text{газ})}$ . Если рассчитать отношение  $\frac{\Delta n_i}{v_i}$  для каждого участника, то получим, что

$$\begin{aligned} \text{для данной реакции пробег будет } \chi &= \frac{(-0,6)}{(-3)} = \frac{(-0,2)}{(-1)} = \\ &= \frac{0,4}{2} = 0,2 = \text{const и } \chi = 0,2. \end{aligned}$$

Вернемся к формуле (4). Пусть наша реакция совершает один пробег, т. е.  $\chi = 1$ . Тогда  $\frac{\Delta n_i}{v_i} = 1$ , а это значит, что  $\Delta n_i = v_i$ . Другими словами, при единичном пробеге реагирует (образуется) количество вещества, численно равное его стехиометрическому коэффициенту. В результате уравнение (4) можно переписать:

$$\Delta G_{P,T} = \sum_{i=1}^k \mu_i v_i. \quad (6)$$

Из уравнения (6) следует физический смысл величины изменения энергии Гиббса химической реакции:  $\Delta G_{P,T}$  — это изменение энергии Гиббса химической реакции, протекающей при  $P = \text{const}$  и  $T = \text{const}$  и совершающей один пробег при постоянном составе реакционной смеси.

Напомним, что состав (соотношение молей) будет сохраняться постоянным, если реакция совершает 1 пробег при больших массах всех участников.

Итак, учитывая (1) и (6), получаем **термодинамическое условие химического равновесия:**

$$\sum_{i=1}^k \mu_i v_i = 0. \quad (7)$$

Поскольку  $v_i$  для продуктов  $> 0$ , а для исходных веществ  $< 0$ , то уравнение (7) для реакции (\*) можно переписать:

$$(v_C \mu_C + v_D \mu_D) - (v_A \mu_A + v_B \mu_B) = 0$$

или

$$(v_C\mu_C + v_D\mu_D) = (v_A\mu_A + v_B\mu_B). \quad (8)$$

Уравнение (8) позволяет интерпретировать условие химического равновесия **как равенство химических потенциалов продуктов реакции и химических потенциалов исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.**

При этом, учитывая общее условие протекания самопроизвольного процесса  $\Delta G_{P, T} < 0$ , а также условие (6), получим, что для самопроизвольного протекания реакции в прямом направлении необходимо, чтобы соблюдалось условие:

$$\sum_{i=1}^k \mu_i \nu_i < 0. \quad (9)$$

Распишем левую часть (9) и получим

$$(v_C\mu_C + v_D\mu_D) - (v_A\mu_A + v_B\mu_B) < 0$$

или

$$(v_C\mu_C + v_D\mu_D) < (v_A\mu_A + v_B\mu_B). \quad (10)$$

Значит, чтобы реакция протекала самопроизвольно в прямом направлении, **сумма химических потенциалов продуктов реакции должна быть меньше суммы химических потенциалов исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.**

Все полученные соотношения и выводы справедливы как для гомогенных, так и для гетерогенных реакций.

Ⓚ Запишите через химические потенциалы компонентов выражение, являющееся условием самопроизвольного протекания реакции, например, диссоциации водяного пара  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})} \rightleftharpoons 2\text{H}_{2(\text{газ})} + \text{O}_{2(\text{газ})}$ , протекающей при  $P = \text{const}$  и  $T = \text{const}$ . Для какого пробега реакции получено данное условие?

## Лекция 9

# ТЕМА: УРАВНЕНИЯ ИЗОТЕРМЫ И ИЗОБАРЫ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

### § 39. Уравнение изотермы химической реакции.

#### Физический смысл $\Delta G_{P,T}^{\circ}$

Уравнение изотермы химической реакции позволяет рассчитать величину  $\Delta G$  при заданных температуре и начальных активностях участников. Поскольку изменение энергии Гиббса является критерием направленности изобарно-изотермического процесса, то по знаку рассчитанной  $\Delta G$  судят о возможности протекания химической реакции при заданных начальных условиях.

Рассмотрим гомогенную химическую реакцию в газовой фазе (с участием либо идеальных, либо реальных газов). Ранее мы получили, что для реакции, протекающей в открытой системе и совершающей один пробег при  $P = \text{const}$  и  $T = \text{const}$ , изменение энергии Гиббса

$$\Delta G_{P,T} = \sum_{i=1}^k \mu_i \nu_i. \quad (1)$$

Подставим в уравнение (1) выражение для химического потенциала  $\mu_i$  каждого участника реакции (каждого газа):

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i. \quad (2)$$

Вспомним, что величина  $a_i$  безразмерна, т. к. для идеального газа  $a_i = \frac{p_i}{p_i^{\circ}} = p_i$ , а для реального газа  $a_i = \frac{f_i}{f_i^{\circ}} = f_i$ . Ранее было также показано, что для каждого участника химический потенциал  $\mu_i$  и стандартный химический потенциал  $\mu_i^{\circ}$  будут зависеть от следующих параметров:

$$\mu_i = \mu_i(P, T) \quad \text{и} \quad \mu_i^{\circ} = \mu_i^{\circ}(T) \quad (3)$$

(величина  $\mu_i^{\circ}$  – это стандартный химический потенциал  $i$ -го газа при  $a_i = 1$  и данной  $T$ ).

После подстановки (2) в (1) получаем

$$\Delta G_{P,T} = \sum_{i=1}^k \mu_i^{\circ} \nu_i + \sum_{i=1}^k \nu_i RT \ln a_i. \quad (4)$$



По аналогии с (1) первое слагаемое в (4) равно

$$\sum_{i=1}^k \mu_i^{\circ} \nu_i = \Delta G_T^{\circ}, \quad (5)$$

где  $\Delta G_T^{\circ}$  – стандартное изменение энергии Гиббса, т. е. изменение энергии Гиббса химической реакции, которая прошла один пробег при постоянных  $P$  и  $T$  и начальных активностях каждого компонента, равных единице (т. е. для газов  $p_i = 1$  или  $f_i = 1$ ).

Учитывая условие (3), можно утверждать, что величина  $\Delta G^{\circ}$  зависит только от температуры (т. к.  $\mu_i^{\circ}$  зависит только от  $T$ ) и не зависит от активностей (давлений) участников.

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta G_T^{\circ}(T).$$

Это означает, что при  $T = \text{const}$  величина  $\Delta G_T^{\circ} = \text{const}$ .

Очевидно также, что  $\Delta G_T^{\circ}$ , как и  $\Delta G_{P,T}$ , является экстенсивной величиной, т. е. зависит от количества прореагировавших веществ или пробега реакции.

Преобразуем правую часть (4): внесем  $\nu_i$  под знак  $\ln$ . Но прежде вспомним, что показатель степени должен быть безразмерным, поэтому сначала произведем сокращение размерностей у величин  $\nu_i$  и  $R$ :

$$\sum_{i=1}^k \nu_i (\text{моль}) R (\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})) T (\text{К}) \ln a_i$$

или

$$\sum_{i=1}^k \nu_i R (\text{Дж}/\text{К}) T (\text{К}) \ln a_i. \quad (6)$$

В результате получим

$$\sum_{i=1}^k \nu_i R T \ln a_i = \sum_{i=1}^k R T \ln a_i^{\nu_i} = R T \sum_{i=1}^k \ln a_i^{\nu_i}, \quad (7)$$

причем в (7) газовая постоянная  $R$  изменила свою размерность с джоуль на моль-кельвин ( $\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ ) на размерность джоуль на кельвин ( $\text{Дж}/\text{К}$ ).

В уравнении (7) можно сделать преобразование:

$$R T \sum_{i=1}^k \ln a_i^{\nu_i} = R T \ln \prod_i a_i^{\nu_i}. \quad (8)$$

И, наконец, учитывая (5) и (8), можно переписать уравнение (4):

$$\Delta G_T = \Delta G_T^o + RT \ln \prod_i a_i^{v_i} . \quad (9)$$

Уравнение (9) – это **уравнение изотермы химической реакции**. При этом следует помнить, что значения  $a_i$  в уравнении (9) – это начальные активности участников реакции, т. е. заданные условия.

Уточним размерности в (9):  $\Delta G^o$  измеряется в джоулях (Дж),  $R$  – в джоулях на кельвин (Дж/К), а величина  $RT \sum_{i=1}^k \prod_i a_i^{v_i}$  – в джоулях (Дж). Поэтому  $\Delta G$  имеет размерность джоуль (Дж).

Напомним, что уравнение изотермы в данном случае получено для гомогенной реакции в газовой фазе с участием идеальных или реальных газов. Поскольку  $(v_i)_{\text{прод.}} > 0$ , а  $(v_i)_{\text{исх.}} < 0$ , то стоящее в уравнении (9) под  $\ln$  произведение может быть представлено как дробь:

$$\prod_i a_i^{v_i} = \frac{\prod_i (a_i^{v_i})_{\text{прод.}}}{\prod_i (a_i^{v_i})_{\text{исход.}}} . \quad (10)$$

Например, для реакции (\*) можно расписать:

$$\prod_i a_i^{v_i} = \left( \frac{a_C^{v_C} \cdot a_D^{v_D}}{a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B}} \right)_{\text{нач. условия}} . \quad (11)$$

С учетом (11) уравнение изотермы можно переписать:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^o + RT \ln \left( \frac{a_C^{v_C} \cdot a_D^{v_D}}{a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B}} \right)_{\text{нач. условия}} . \quad (12)$$

Поскольку для идеального газа  $a_i = p_i$ , то для реакций с участием идеальных газов уравнение изотермы имеет вид

$$\Delta G_T = \Delta G_T^o + RT \ln \left( \frac{p_C^{v_C} \cdot p_D^{v_D}}{p_A^{v_A} \cdot p_B^{v_B}} \right)_{\text{нач. условия}} . \quad (13)$$

**Введем в уравнение изотермы величину константы химического равновесия  $K_a$** . Для этого представим, что начальные активности (давления) всех участников взяты такими, что мы с самого начала имеем в системе состояние химического равновесия. Итак, пусть

$$(a_i)_{\text{нач.}} = (a_i)_{\text{рав.}}$$

Поскольку при равновесии  $\Delta G = 0$ , то уравнение изотермы (12) примет вид

$$0 = \Delta G_T^o + RT \ln \left( \frac{a_C^{v_C} \cdot a_D^{v_D}}{a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B}} \right)_{\text{рав.}},$$

откуда

$$\Delta G_T^o = - RT \ln \left( \frac{a_C^{v_C} \cdot a_D^{v_D}}{a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B}} \right)_{\text{рав.}}. \quad (14)$$

Но мы уже показали, что стандартное изменение энергии Гиббса равно  $\Delta G_T^o = \sum_{i=1}^k \mu_i^o \nu_i$  и зависит только от температуры. Следовательно, при  $T = \text{const}$  правая часть уравнения (14) тоже является константой, которая обозначается  $K_a$ . Поэтому, учитывая знаки коэффициентов  $\nu_i$ , можно записать

$$\left( \frac{a_C^{v_C} \cdot a_D^{v_D}}{a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B}} \right)_{\text{рав.}} = \prod_i (a_i^{\nu_i})_{\text{рав.}} = \text{const} = K_a. \quad (15)$$

Величину  $K_a$ , как указывалось ранее (см. § 37), назвали термодинамической константой химического равновесия. В нее входят равновесные активности участников реакции, и поскольку  $a_i$  размерности не имеет, то и  $K_a$  является безразмерной величиной!

Учитывая (15), перепишем выражение (14) для стандартного изменения энергии Гиббса в виде

$$\Delta G_T^o = - RT \ln K_a. \quad (16)$$

Уравнение (16) называют уравнением изотермы химической реакции при стандартных условиях (все  $(a_i)_{\text{нач.}} = 1$ ,  $T = \text{const}$ ). Благодаря (16) получим еще один вид уравнения изотермы для гомогенной химической реакции с участием газов:

$$\Delta G_T = - RT \ln K_a + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i}. \quad (17)$$

Для гетерогенных реакций уравнение включает дополнительные составляющие для веществ в конденсированных фазах. Например, для реакции с участием газовой и конденсированных фаз можно записать

$$\Delta G_T = \Delta G_{T(\text{конденс.})} + \Delta G_{T(\text{газ})} = \sum_{i=1}^k \mu_i \nu_i (\text{конденс.}) + \sum_{j=1}^k \mu_j \nu_j (\text{газ}),$$

а далее вывод делается по аналогии: с подстановкой  $\mu_i$  и  $\mu_j$  участников в соответствии с их свойствами и агрегатным состоянием.

Уравнение изотермы было выведено в 1886 г. и имеет огромное значение в решении практических задач. Вспомним, что  $\Delta G_{P,T}$ , как и любой термодинамический потенциал, является критерием направленности процесса в соответствующих условиях: если  $\Delta G_{P,T} < 0$ , то процесс возможен, если  $\Delta G_{P,T} = 0$ , то имеем состояние равновесия, а если  $\Delta G_{P,T} > 0$  – процесс при заданных условиях не идет. Уравнение позволяет не только оценить возможность протекания данной реакции при заданных начальных условиях (второе слагаемое уравнений (9) и (17)), но и подобрать эти условия такими, чтобы процесс пошел в нужном направлении при определенной температуре.

Кроме этого, уравнение (16) позволяет рассчитывать константу химического равновесия любой реакции по термодинамическим данным, приведенным в справочниках, т. е. без знания равновесных параметров участников реакции.

#### § 40. Термодинамическая константа химического равновесия $K_a$ и ее свойства

Термодинамической константой химического равновесия называют величину  $K_a$ . Вспомним также, что для идеальных газов  $a_i = p_i$ , поэтому  $K_a = K_p$ , а для реальных газов  $a_i = f_i$ , поэтому  $K_a = K_f$ . Значит,  $K_p$  и  $K_f$  также являются термодинамическими константами.

**Способы вычисления.** Величину  $K_a$  можно рассчитать двумя способами:

а) по закону действующих масс:

$$K_a = \left( \frac{a_C^{v_C} \cdot a_D^{v_D}}{a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B}} \right)_{\text{рав.}}$$

Для этого надо знать равновесные активности. (В случае вычисления других констант  $K_p$ ,  $K_f$ ,  $K_c$  и т. д. – соответствующие равновесные параметры).

б) с помощью термодинамических характеристик реакции (т. е. по термодинамическим данным, приведенным в справочнике). Поскольку

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_a,$$

то для вычисления  $K_a$ , которая равна

$$K_a = e^{\frac{-\Delta G_T^0}{RT}},$$

необходимо знать стандартное изменение энергии Гиббса. Величина  $\Delta G_T^\circ$  может быть рассчитана по уравнению

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ,$$

в котором  $\Delta H_T^\circ$  и  $\Delta S_T^\circ$  вычисляются с помощью таблиц.

**Размерность.** При вычислении  $K_a$  по термодинамическим данным необходимо помнить, что величина  $a_i$  – безразмерна, поэтому и термодинамическая константа является безразмерной величиной. Но для реакций с участием газов  $K_a$  имеет такое численное значение, как если бы давление или летучесть подставлялись в нее в атмосферах.

Константы  $K_p$ ,  $K_f$ ,  $K_c$ , рассчитанные по закону действующих масс, имеют формальную размерность, которая указывает размерности равновесных параметров, подставляемых в закон. Например,  $K_p$  может иметь размерность: атмосфер в степени  $\Delta v$  ((атм) $^{\Delta v}$ ), паскалей в степени  $\Delta v$  ((Па) $^{\Delta v}$ ) и т. п.

**Зависимость от различных факторов.** Любая константа химического равновесия ( $K_a$ ,  $K_p$ ,  $K_f$ ,  $K_c$  и др.) зависит только от природы участников и температуры и не зависит от величины равновесных параметров ( $a_i$ ,  $p_i$ ,  $f_i$ ,  $c_i$  и др.). Последнее легко объяснимо с помощью того обстоятельства, что  $K_a = e^{\frac{-\Delta G_T^\circ}{RT}}$ , а величина  $\Delta G_T^\circ$  зависит только от природы участников и температуры (вспомним, что  $\Delta G_T^\circ = \sum_{i=1}^k \mu_i^\circ \nu_i$ , а стандартный химический потенциал  $\mu_i^\circ = \mu_i^\circ(T, \text{природа})$ ).

#### § 41. Зависимость константы химического равновесия от температуры. Уравнение изобары Вант-Гоффа

Качественная оценка влияния температуры на величину константы химического равновесия выражается с помощью принципа Ле Шателье. Уравнение изобары Вант-Гоффа позволяет количественно оценить эту зависимость при  $P = \text{const}$ , а именно рассчитать величину и знак следующей производной:

$$\left( \frac{\partial \ln K_a}{\partial T} \right)_p = ? \quad (1)$$

После соответствующих математических преобразований было получено выражение

$$\left( \frac{\partial \ln K_a}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2},$$

которое для реакций, протекающих с участием идеальных газов при стандартном давлении  $P = P^0 = 1$  атм, можно переписать:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}. \quad (2)$$

Уравнение изобары в дифференциальном виде (2) показывает характер зависимости  $\ln K_p$  (или  $K_p$ ) от температуры при изобарическом протекании реакции. Очевидно, что эта зависимость определяется знаком теплового эффекта химической реакции  $\Delta H^0$ . Проанализируем уравнение (2).

– Если  $\Delta H^0 > 0$ , то  $\frac{d \ln K_p}{dT} > 0$  и, следовательно, с увеличением  $T$  величина  $\ln K_p$  (т. е.  $K_p$ ) увеличивается и наоборот ( $\ln K_p$  функция возрастающая).

– Если  $\Delta H^0 < 0$ , то  $\frac{d \ln K_p}{dT} < 0$  и, следовательно, с увеличением  $T$  величина  $\ln K_p$  (т. е.  $K_p$ ) уменьшается и наоборот ( $\ln K_p$  функция убывающая).

– Если  $\Delta H^0 \approx 0$ , то  $\frac{d \ln K_p}{dT} \approx 0$  и, следовательно,  $\ln K_p$  (т. е.  $K_p$ ) от  $T$  практически не зависит (что бывает очень редко).

Получим интегральное выражение для уравнения изобары, которое позволит нам производить количественные вычисления. Для этого сначала разделим переменные в уравнении (2) и возьмем интеграл от обеих частей:

$$\int d \ln K_p = \int \frac{\Delta H^0}{RT^2} dT. \quad (3)$$

Рассмотрим два варианта интегрирования (определенное и неопределенное) уравнения (3). Очевидно, что при любом варианте для решения правой части надо принять, что величина  $\Delta H^0$  в рассматриваемом интервале температур остается постоянной ( $\Delta H^0 = \text{const}$ ). Тогда получаем

$$\int d \ln K_p = \frac{\Delta H^0}{R} \int \frac{1}{T^2} dT. \quad (4)$$

1) Возьмем неопределенный интеграл при решении уравнения (4):

$$\ln K_p = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( -\frac{1}{T} \right) + \text{const.} \quad (5)$$

Приведем уравнение (5) к виду уравнения прямой линии  $y = a + bx$ :

$$\ln K_p = \text{const} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T} \right). \quad (6)$$

Как легко заметить, уравнение (6) может быть использовано для графического вычисления величины теплового эффекта  $\Delta H^\circ$ . Для этого используют набор экспериментальных значений  $K_p$ , полученных при разных  $T$ , и строят график зависимости  $\ln K_p = \ln K_p(1/T)$ . Из графика определяют величину  $\Delta H^\circ$  через тангенс угла наклона прямой к положительному направлению оси абсцисс. Очевидно, что можно получить два варианта зависимости, один из которых представлен на рис. 1.

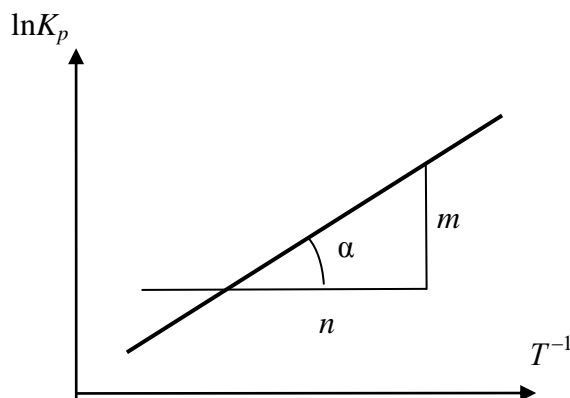


Рис. 1. Зависимость  $\ln K_p$  от обратной температуры  $T^{-1}$  для экзотермической реакции

Как известно, тангенс угла наклона прямой равен коэффициенту  $b$  в уравнении прямой. Поэтому имеем

$$b = -\frac{\Delta H^\circ}{R} = \text{tg}\alpha,$$

откуда величина теплового эффекта равна

$$\Delta H^\circ = -R \text{tg}\alpha$$

(из нашего рисунка  $\text{tg}\alpha = \left| \frac{m}{n} \right|$ ). Это значит, что  $\Delta H^\circ < 0$ , и мы имеем экзотермическую реакцию.

Второй вариант зависимости представлен на рис. 2.

Аналогично имеем  $b = -\frac{\Delta H^\circ}{R} = \operatorname{tg}\alpha$ , но  $\operatorname{tg}\alpha = -\operatorname{tg}\beta$ , следовательно,

$\frac{\Delta H^\circ}{R} = \operatorname{tg}\beta$ , откуда величина теплового эффекта

$$\Delta H^\circ = R \operatorname{tg}\beta$$

(из нашего рисунка  $\operatorname{tg}\beta = \left| \frac{m}{n} \right|$ ).

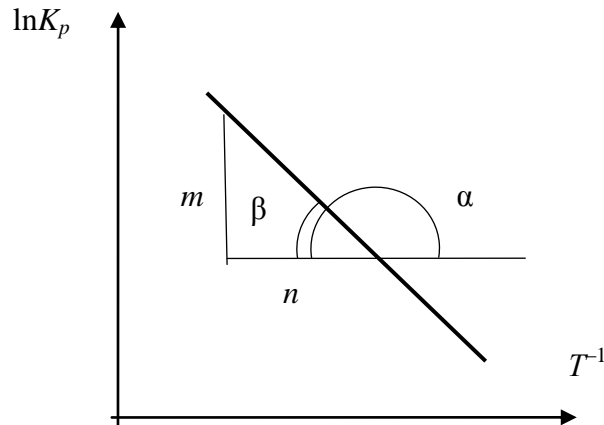


Рис. 2. Зависимость  $\ln K_p$  от обратной температуры  $T^{-1}$  для эндотермической реакции

Следовательно на данном рисунке представлена зависимость для эндотермической реакции, для которой  $\Delta H^\circ > 0$ .

2) Возьмем определенный интеграл при решении уравнения (4):

$$\int_{K_{T_1}}^{K_{T_2}} d\ln K_p = \frac{\Delta H^\circ}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}. \quad (7)$$

После интегрирования (7) получим:

$$\ln K_{p,T_2} - \ln K_{p,T_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( -\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{или} \quad \ln \frac{K_{p,T_2}}{K_{p,T_1}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (8)$$

Уравнение (8) позволяет рассчитать величину  $\Delta H^\circ$  химической реакции, если известны экспериментальные значения хотя бы двух констант при соответствующих температурах.

Напомним, что определяемый тепловой эффект является усредненной величиной в рассматриваемом интервале температур.

Ⓚ Поясните, может ли величина  $\Delta G_T^\circ$  служить критерием направленности химической реакции, и если да, то при каких условиях. Объясните, почему термодинамическая константа  $K_a$  ( $K_p$ ,  $K_f$ ) является безразмерной величиной.



## Лекция 10

# ТЕМА: РАВНОВЕСИЕ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

### § 42. Основные понятия и определения

Вещества, составляющие термодинамическую систему, могут находиться в различном агрегатном состоянии, образуя одну или несколько фаз. **Фаза – это совокупность однородных частей системы, имеющих одинаковый состав, химические и физические свойства и отделенных от других частей системы поверхностью раздела.**

Фаза всегда однородна, но не обязательно непрерывна!

Пример: двухфазная система «масло и вода» может быть двухслойной (две сплошные граничащие фазы) или представлять множество капелек масла в воде (эмульсию), где одна из фаз – прерывна.

Систему, состоящую из двух или более фаз, называют **гетерогенной**. В такой системе при определенных условиях может наблюдаться фазовое равновесие.

**Фазовое, или гетерогенное, равновесие** – это равновесие между фазами в гетерогенной системе.

В гетерогенной системе может быть только одна газовая фаза (т. к. любые газы при смешении образуют однородную систему, и в ней нет границ раздела), в то время как твердых или жидких фаз (если компоненты не смешиваются между собой) одна или более.

Однако бывают исключения для однородных газовых растворов.

Например, существуют системы из газовых компонентов, в которых при высоких давлениях и температурах одна газовая фаза может распадаться на две и существовать равновесие: газ<sub>1</sub>  $\rightleftharpoons$  газ<sub>2</sub>.

Каждая фаза может содержать одно или более веществ. Это значит, что система может быть гетерогенной, но, например, однокомпонентной (например, смесь воды и льда), или быть однородной, но многокомпонентной (любой истинный раствор или смесь газов).

Следует различать понятия: составляющее вещество и независимый компонент системы. Число составляющих веществ «*s*» и число независимых компонентов «*k*» в системе могут различаться.

**Составляющее вещество** – это вещество, которое может быть выделено из системы в *свободном виде* и может существовать вне ее бесконечно долго.

Например, раствор какой-либо соли в воде (допустим, KCl) имеет много видов ионов, молекул:  $K^+$ ,  $Cl^-$ ,  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $H_2O$ ,  $H_3O^+$ . Но составляющих веществ только два – это KCl и  $H_2O$  ( $s = 2$ ).

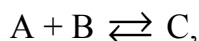
Если между составляющими веществами существует уравнение, связывающее их концентрации (уравнение связи), то число веществ, необходимых для того, чтобы описать состав любой фазы, уменьшается.

**Число независимых компонентов  $k$**  – это минимальное количество составляющих веществ, с помощью которых можно описать состав любой фазы (т. е. можно образовать все фазы данной системы).

В общем случае **число независимых компонентов  $k$  равно числу составляющих систему веществ  $s$  минус число уравнений связи  $q$ :**

$$k = s - q.$$

Например, для гомогенной системы, содержащей вещества A, B и C, которые могут взаимодействовать между собой по реакции



число составляющих веществ  $s = 3$ . Но достаточно знать равновесные концентрации только двух из них, чтобы по уравнению

связи, представляющему закон действующих масс  $K_c = \frac{c_C}{c_A c_B}$ ,

найти концентрацию любого третьего. (Величина  $K_c$  всегда может быть рассчитана по термодинамическим данным). Следовательно,  $k = 3 - 1 = 2$ , т. е. в нашей системе три составляющих вещества, но она является двухкомпонентной.

**Однокомпонентной** называют систему, в которой элементный состав (соотношение атомных долей элементов) во всех фазах одинаков. Учитывая вышесказанное, однокомпонентной может быть система, не обязательно состоящая из одного чистого вещества!

Например, следующие гетерогенные системы являются однокомпонентными:

– система, в которой в равновесии находится несколько фаз одного чистого вещества. Например,  $H_2O_{(ж.)} \rightleftharpoons H_2O_{(газ)}$ . В ней отношение атомных долей элементов и в жидкости, и в паре  $n_H : n_O = 2 : 1 = \text{const}$ ;

– система, в которой между различными веществами возможно протекание реакции. Например,  $NH_4Cl_{(тв.)} = NH_3_{(газ)} + HCl_{(газ)}$ . Система состоит из трех веществ, но является однокомпонентной, т. к. соотношение  $n_N : n_H : n_{Cl} = 1 : 4 : 1$  одинаково во всех фазах (или, в соответствии с определением величины  $k$ , есть два уравнения связи:  $K_p = p_{NH_3(газ)} \cdot p_{HCl(газ)}$  и  $p_{NH_3(газ)} = p_{HCl(газ)}$ , и поэтому  $k = s - q = 3 - 2 = 1$ ).

Знать состояние гетерогенной системы – это значит знать состояние (параметры) каждой из находящихся в равновесии фаз. В общем случае состояние каждой фазы определяется давлением, температурой и – для многокомпонентных фаз – ее составом. (Состав может выражаться различными способами, но чаще это молярные доли компонентов  $x_i$ ). Как правило, параметры фазы  $P$ ,  $T$  и  $x_i$  связаны между собой определенными термодинамическими соотношениями, или **уравнениями состояния**. Это является еще одним признаком фазы: каждой фазе присуще свое уравнение состояния, отличное от уравнений состояния других фаз.

Для изучения гетерогенных систем широко используют диаграммы состояния. **Диаграмма состояния гетерогенной системы** – это графическое выражение связи между  $P$ ,  $T$  и составом отдельных фаз системы. (Для однокомпонентных систем – между  $P$  и  $T$ ). При изучении диаграммы рассматриваем на ней отдельные точки, которые могут выражать:

- а)  $P$ ,  $T$  и состав всей системы в целом, и тогда они называются **фигуративными точками**;
- б)  $P$ ,  $T$  и состав данной фазы, и тогда они являются **фазовыми точками**.

### § 43. Термодинамическое условие фазового равновесия

Рассмотрим, например, двухфазную закрытую систему, в каждой из фаз которой находится  $k$  компонентов. Пусть нашими условиями будут постоянство давления и температуры:  $P = \text{const}$  и  $T = \text{const}$ . Последнее означает, что для обеих фаз имеем:

$$P^I = P^{II} \quad \text{и} \quad T^I = T^{II}. \quad (1)$$

Известно, что в изобарно-изотермических условиях общим термодинамическим условием равновесия является:

$$dG_{P,T} = 0. \quad (2)$$

Получим выражение для  $dG_{P,T}$  в нашей двухфазной системе. Поскольку две фазы могут обмениваться между собой компонентами, то они являются фазами переменного состава. Значит, каждая из них – это открытая система. Вспомним, что для открытой многокомпонентной системы (фазы) в изобарно-изотермических условиях полный дифференциал энергии Гиббса можно записать

$$dG_{P,T} = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i. \quad (3)$$

Очевидно, что для всей нашей двухфазной системы полный дифференциал ее энергии Гиббса складывается из двух величин:

$$dG = dG^I + dG^{II}. \quad (4)$$

При этом, учитывая (3), для каждой фазы при данных условиях мы имеем:

$$dG^I = \sum_{i=1}^k \mu_i^I dn_i^I \quad \text{для I фазы} \quad (5)$$

и

$$dG^{II} = \sum_{i=1}^k \mu_i^{II} dn_i^{II} \quad \text{для II фазы.} \quad (6)$$

Подставив (5) и (6) в (4), получим

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i^I dn_i^I + \sum_{i=1}^k \mu_i^{II} dn_i^{II}. \quad (7)$$

Значит, с учетом (2) общим термодинамическим условием фазового равновесия в двухфазной системе будет

$$\sum_{i=1}^k \mu_i^I dn_i^I + \sum_{i=1}^k \mu_i^{II} dn_i^{II} = 0. \quad (8)$$

Упростим условие задачи и предположим, что две фазы обмениваются только одним, например первым ( $i = 1$ ), компонентом, а число молей каждого из остальных компонентов в каждой фазе не изменяется (т. е.  $dn_2^I = 0$ ,  $dn_3^I = 0$  и т. д. и, аналогично,  $dn_2^{II} = 0$ ,  $dn_3^{II} = 0$  и т. д.). Тогда уравнение (8) переписется:

$$\mu_1^I dn_1^I + \mu_1^{II} dn_1^{II} = 0. \quad (9)$$

Так как по условию наша двухфазная система закрытая, то масса ее не меняется. Это значит, что сумма молей любого из компонентов в ней будет постоянной, в частности, для двух фаз

$$n_1^I + n_1^{II} = \text{const} \quad \text{или} \quad dn_1^I + dn_1^{II} = 0. \quad (10)$$

Условие (10) может быть переписано следующим образом, а именно

$$dn_1^I = -dn_1^{II} \quad (10a)$$

или

$$-dn_1^I = dn_1^{II}. \quad (10б)$$

Причем условие (10a) означает, что 1-й компонент из II фазы переходит в I, а условие (10б) – из I фазы во II.

С учетом, например, (10а), условие равновесия в гетерогенной системе можно записать

$$-\mu_1^I dn_1^II + \mu_1^II dn_1^II = 0 \quad \text{или} \quad dn_1^II (\mu_1^II - \mu_1^I) = 0. \quad (11)$$

Но  $dn_1^II \neq 0$ , т. к. происходит обмен данным компонентом, поэтому из (11) вытекает, что:

$$\mu_1^II = \mu_1^I. \quad (12)$$

Запишем равенство (12) вместе с условием (1) и получим общее термодинамическое условие фазового равновесия в двухфазной одно-компонентной системе:

$$P^I = P^II, T^I = T^II, \mu_1^II = \mu_1^I. \quad (13)$$

Если же в этой двухфазной системе в каждой из фаз находится  $k$  компонентов, которые могут переходить из одной фазы в другую, то условие равновесия будет выглядеть так:

$$\begin{aligned} P^I &= P^II; \\ T^I &= T^II; \\ \mu_1^I &= \mu_1^II; \\ &\dots\dots\dots; \\ \mu_k^I &= \mu_k^II. \end{aligned} \quad (14)$$

**Следовательно, две фазы закрытой гетерогенной системы будут находиться в равновесии, если температура в каждой фазе одинакова, давление в каждой фазе одинаково и химический потенциал каждого компонента в этих фазах одинаков.**

Наконец, если мы имеем закрытую гетерогенную систему, состоящую из  $\Phi$  фаз и  $k$  компонентов, то термодинамическим условием фазового равновесия в ней будет

$$\begin{aligned} P^I &= \dots = P^\Phi; \\ T^I &= \dots = T^\Phi; \\ \mu_1^I &= \dots = \mu_1^\Phi; \\ &\dots\dots\dots; \\ \mu_k^I &= \dots = \mu_k^\Phi. \end{aligned} \quad (15)$$

Это условие впервые было получено Гиббсом, и может быть применимо к любым закрытым системам.

Рассмотрим условие самопроизвольного перехода компонента из одной фазы в другую. Вернемся к нашей двухфазной системе и выяс-

ним, куда будет переходить компонент, например первый. Вспомним, что термодинамическим условием самопроизвольного протекания изобарно-изотермического процесса является:

$$dG_{P,T} < 0. \quad (16)$$

В случае обмена только 1-м компонентом левая часть уравнения (16) нам известна – см. уравнение (11). Поэтому перепишем (16):

$$dn_1^{\text{II}}(\mu_1^{\text{II}} - \mu_1^{\text{I}}) < 0. \quad (17)$$

Получаем, что

– если 1-й компонент переходит из II фазы в I, т. е.  $dn_1^{\text{II}} < 0$ , то  $(\mu_1^{\text{II}} - \mu_1^{\text{I}}) > 0$  или  $\mu_1^{\text{II}} > \mu_1^{\text{I}}$ .

– если 1-й компонент переходит из I фазы во II, т. е.  $dn_1^{\text{II}} > 0$ , то  $(\mu_1^{\text{II}} - \mu_1^{\text{I}}) < 0$  или  $\mu_1^{\text{II}} < \mu_1^{\text{I}}$ .

**Значит, в гетерогенной системе компонент всегда будет переходить в ту фазу, где его химический потенциал меньше.**

Это означает, что все самопроизвольные переходы компонентов в гетерогенной системе протекают в сторону уменьшения их химического потенциала.

Отметим, что постоянство давления и температуры в обменивающихся фазах является неперемным условием полученного вывода ( $P^{\text{I}} = \dots = P^{\text{II}}$  и  $T^{\text{I}} = \dots = T^{\text{II}}$ ).

#### § 44. Правило фаз Гиббса – закон фазового равновесия

Это правило выведено Гиббсом в 1876 году из условия равновесия в гетерогенной системе. Оно позволяет дать полное термодинамическое описание гетерогенной системы, т. е. рассчитать вариантность системы, или число термодинамических степеней свободы системы  $f$ . Математическая запись правила имеет вид

$$f = k - \Phi + n, \quad (1)$$

где  $k$  – число независимых компонентов;  $\Phi$  – число фаз в системе;  $n$  – число внешних параметров, влияющих на систему, например температура  $T$ , давление  $P$ , электрическое поле, магнитное поле и др.

Правило формулируется следующим образом: **число степеней свободы  $f$  равновесной термодинамической системы, на которую влияют  $n$  внешних факторов, равно числу независимых компонентов системы  $k$  минус число фаз  $\Phi$  и плюс  $n$ .**

Если из внешних факторов на систему влияют и  $P$  и  $T$ , то  $n = 2$ .

**Число степеней свободы, или вариантность, системы – это минимальное число независимых переменных ( $P$ ,  $T$ , концентрации компонентов и т. п.), которые необходимо знать для полного описания данной равновесной системы.**

Действительно, знать состояние равновесной гетерогенной системы – это значит знать для каждой фазы численные значения этих переменных (параметров). Причем достаточно знать не все параметры, а только независимые, т. к. остальные (зависимые) можно найти из уравнений связи.

Поскольку независимые мы всегда можем менять (задавать) по своему усмотрению, то можно дать еще одно определение вариантности: **это число независимых переменных, которые можно изменять произвольно в некоторых пределах так, чтобы число и природа фаз в системе оставались прежними.**

При этом важно понимать, что произвольное изменение независимых параметров ведет к изменению других, т. е. зависимых от первых (т. к. они связаны между собой уравнением связи).

По числу степеней свободы или вариантности все системы делятся:

- на нонвариантные (безвариантные), если  $f = 0$ ;
- моновариантные (одновариантные), если  $f = 1$ ;
- бивариантные (двухвариантные), если  $f = 2$ ;
- трехвариантные, если  $f = 3$ .

Например, если в какой-то системе существует два компонента ( $k = 2$ ) в одной фазе ( $\Phi = 1$ ) при  $P = \text{const}$  ( $n = 1$ ), получим:  $f = k - \Phi + n = 2 - 1 + 1 = 2$ . Следовательно, имеем двухкомпонентную однофазную и бивариантную систему.

Из правила фаз следует, что вариантность системы, или число степеней свободы, возрастает с ростом числа независимых компонентов  $k$  и уменьшением числа фаз  $\Phi$  в системе. При  $f = 0$  в системе при данных условиях в равновесии находится максимальное число фаз. Поскольку значение  $f$  всегда целое положительное число (или равное нулю), то при условии  $f \geq 0$  получаем, что  $k - \Phi + n \geq 0$  или  $\Phi \leq k + n$ . Это значит, что число фаз в системе не может быть больше  $k + n$ .

Если же вариантность системы равна нулю, т. е. система нонвариантна, то, в соответствии с первым определением, для описания такой системы не надо определять (знать) какие-либо параметры – эти параметры заданы природой, т. е. являются справочными данными. Или, в соответствии со вторым определением, это система, в которой нет параметров, которые бы мы могли изменять произвольно, сохраняя при этом число и природу фаз.

## Лекция 11

# ТЕМА: ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В ОДНОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ (ЧИСТОЕ ВЕЩЕСТВО)

### § 45. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса

Рассмотрим однокомпонентную систему, состоящую из чистого вещества  $A$  (это может быть как простое вещество, так и химическое соединение). В такой системе в равновесии могут находиться как две, так и три фазы одновременно, но не более (см. § 44).

Будем рассматривать равновесие любых двух фаз. Возможны следующие виды такого равновесия:



Как известно, для полного описания гетерогенной системы необходимо знать  $P$ ,  $T$  и состав любой фазы. Поскольку наша система однокомпонентная, то для ее описания достаточно знать только  $P$  и  $T$  каждой фазы (состав каждой из фаз одинаков). **Уравнение Клапейрона – Клаузиуса позволяет связать между собой основные параметры  $P$  и  $T$  двух фаз, находящихся в равновесии.**

Вспомним условие фазового равновесия. В частности, для двухфазной однокомпонентной системы, содержащей фазы I и II, оно запишется:

$$P^I = P^{II}, \quad T^I = T^{II}, \quad \mu_A^I = \mu_A^{II}. \quad (1)$$

Если в одной из фаз мы будем менять  $P$  или  $T$ , то химический потенциал компонента  $\mu_A$  в ней будет тоже меняться. Но чтобы равновесие между фазами осталось, т. е. сохранилось условие (1), необходимо, чтобы изменение каждого параметра, в том числе и химического потенциала вещества, в этих фазах тоже было одинаково. Тогда условием сохранения равновесия будет

$$dP^I = dP^{II}, \quad dT^I = dT^{II}, \quad d\mu_A^I = d\mu_A^{II}. \quad (2)$$

Как было показано ранее, для индивидуального (чистого) вещества  $\mu = \bar{G}$ , и полный дифференциал  $d\mu$  может быть записан как

$$d\mu = \bar{V}dP - \bar{S}dT, \quad (3)$$



где  $\bar{V}$  – это молярный объем, а  $\bar{S}$  – молярная энтропия индивидуального (чистого) вещества.

Уравнение (3) справедливо для любой фазы, поэтому равенство  $d\mu_A^I = d\mu_A^{II}$  в уравнении (2) можно переписать:

$$(\bar{V})^I dP^I - (\bar{S})^I dT^I = (\bar{V})^{II} dP^{II} - (\bar{S})^{II} dT^{II}. \quad (4)$$

Но учитывая, что для сохранения равновесия в нашем случае должны соблюдаться также равенства  $dP^I = dP^{II}$  и  $dT^I = dT^{II}$  (см. то же условие (2)), упростим (4):

$$(\bar{V})^{II} dP - (\bar{V})^I dP = (\bar{S})^{II} dT - (\bar{S})^I dT$$

или

$$\Delta\bar{V} dP = \Delta\bar{S} dT,$$

где  $\Delta\bar{V} = (\bar{V})^{II} - (\bar{V})^I$  и аналогично  $\Delta\bar{S} = (\bar{S})^{II} - (\bar{S})^I$ .

Из последнего уравнения получаем:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta\bar{S}}{\Delta\bar{V}}. \quad (5)$$

В выражении (5) величина  $\Delta\bar{S}$  – это изменение молярной энтропии при фазовом переходе вещества из фазы I в фазу II. Как известно, для обратимого изотермического перехода изменение энтропии равно

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}, \quad (6)$$

поэтому (5) можно переписать:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}, \quad (7)$$

где  $\Delta H$  – это изменение молярной энтальпии;  $\Delta V$  – изменение молярного объема при фазовом переходе вещества, а  $T$  – это температура фазового перехода, или температура, при которой две фазы находятся в равновесии. (Здесь и далее молярные величины пишем без черты).

Уравнение (7) представляет **дифференциальную форму уравнения Клапейрона – Клаузиуса**. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса является уравнением связи между  $P$  и  $T$  в двухфазной однокомпонентной системе и показывает, как должно меняться  $P$  при изменении  $T$  на 1 К, чтобы не нарушилось равновесие двух фаз. Это изменение будет численно равно правой части равенства (7).

Производную  $\frac{dP}{dT}$  называют **температурным коэффициентом давления** и по ее знаку судят о характере зависимости давления от температуры: если коэффициент положителен, то с увеличением  $T$  значение  $P$  насыщенного пара над конденсированной фазой должно возрастать, а если коэффициент меньше нуля, то с увеличением  $T$  значение  $P$  должно уменьшаться.

Отметим, что для процессов сублимации и испарения говорят о зависимости  $P$  насыщенного пара от  $T$ , т. е. рассматривают величину  $\frac{dP}{dT}$ , которая показывает, как изменяется давление насыщенного пара  $P$  при изменении  $T$  на 1 К. В свою очередь, для процессов плавления и полиморфного превращения говорят о зависимости  $T$  от  $P$ , т. е. рассматривают величину  $\frac{dT}{dP}$ , которая показывает, как меняется  $T$  плавления или полиморфного превращения при изменении  $P$  на 1 атм.

#### **§ 46. Интегральный вид уравнения Клапейрона – Клаузиуса для процессов парообразования**

К процессам парообразования относят испарение и сублимацию (возгонку). В результате протекания этих процессов образуется газ.

**Газ, находящийся в равновесии со своей конденсированной фазой при данной температуре, принято называть насыщенным паром.** Как показывает уравнение Клапейрона – Клаузиуса, **давление насыщенного пара чистого вещества зависит только от  $T$ !**

Для процессов парообразования дифференциальная форма уравнения Клапейрона – Клаузиуса (уравнение (7)) может быть приведена к интегральной. Такое преобразование возможно благодаря замене величины  $\Delta V$  на величину объема газа  $V_{\text{газа}}$ . Действительно, в процессах парообразования, т. е. испарения или сублимации,



при вычислении изменения молярного объема фазового перехода можно пренебречь молярным объемом конденсированной фазы, а именно

$$\Delta V_{\text{исп.}} = V_{(\text{газ})} - V_{(\text{ж.})} \approx V_{(\text{газ})}$$

или, соответственно,

$$\Delta V_{\text{суб.}} = V_{(\text{газ})} - V_{(\text{тв.})} \approx V_{(\text{газ})}.$$

Это условие, справедливое только для указанных процессов, позволяет переписать уравнение Клайперона – Клаузиуса в следующем виде:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{TV_{(\text{газ})}}. \quad (8)$$

Если при этом газ (насыщенный пар) будет близок по свойствам к идеальному, то его молярный объем

$$V = \frac{RT}{P}. \quad (9)$$

Подставим (9) в уравнение (8):

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta HP}{RT^2},$$

разделим в последнем уравнении переменные

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{RT^2} dT$$

и возьмем интеграл от обеих частей:

$$\int \frac{dP}{P} = \int \frac{\Delta H}{RT^2} dT.$$

Очевидно, что при любом варианте интегрирования необходимо принять, что  $\Delta H$  фазового перехода в рассматриваемом интервале температур  $T_1 \div T_2$  изменяется слабо, т. е. считать, что  $\Delta H = \text{const}$ . В этом случае последнее уравнение можно привести к виду

$$\int \ln P = \frac{\Delta H}{R} \int \frac{dT}{T^2}. \quad (10)$$

После неопределенного интегрирования получим

$$\ln P = \text{const} - \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T}. \quad (11)$$

Уравнение (11) представляет один из интегральных видов уравнения Клапейрона – Клаузиуса для процессов парообразования и используется для графического нахождения молярных теплот испарения или сублимации ( $\Delta H_{\text{исп.}}$  или  $\Delta H_{\text{субл.}}$ ).

Для вычисления любой из них необходимо иметь набор экспериментальных значений давления насыщенного пара  $P_i$  данного веществ-

ва над его конденсированной фазой при разных температурах  $T_i$ : в случае сублимации – над его твердой фазой, а в случае испарения – над жидкой.

Как легко заметить, уравнение (11) представляет собой уравнение прямой  $y = a + bx$ , и поэтому график строится в координатах  $y = \ln P$  и  $x = \left(\frac{1}{T}\right)$  (см. рис. 1).

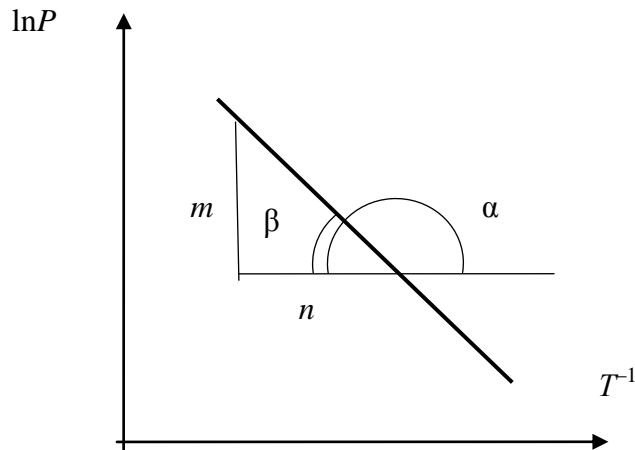


Рис. 1. Зависимость давления насыщенного пара над твердым (или жидким) чистым веществом от температуры, представленная в координатах  $\ln P = \ln P(T^{-1})$

Поскольку процессы парообразования всегда идут с поглощением теплоты ( $\Delta H > 0$ ), то в данных координатах функция ( $\ln P$ ) будет убывающей. Как известно, коэффициент перед  $x$  равен тангенсу угла наклона прямой с положительным направлением оси абсцисс. А именно,  $b = \operatorname{tg} \alpha$ , поэтому, как следует из (11) и рис. 1,

$$b = -\frac{\Delta H}{R} = \operatorname{tg} \alpha = -\operatorname{tg} \beta.$$

Следовательно,  $\frac{\Delta H}{R} = \operatorname{tg} \beta$ , где  $\operatorname{tg} \beta = \left| \frac{m}{n} \right|$  и  $\Delta H = R \operatorname{tg} \beta$ .

Возьмем определенный интеграл при решении (10)

$$\int_{P_1}^{P_2} \ln P = \frac{\Delta H}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \quad (12)$$

и получим

$$\ln P_2 - \ln P_1 = \frac{\Delta H}{R} \left( -\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right)$$

или

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (13)$$

Уравнение (13) также представляет интегральный вид уравнения Клапейрона – Клаузиуса и используется для аналитического вычисления  $\Delta H_{\text{исп.}}$  либо  $\Delta H_{\text{субл.}}$ . Для этого достаточно знать только два значения давления насыщенного пара  $P_i$  при двух соответствующих температурах  $T_i$  над жидкостью, если рассчитывается  $\Delta H_{\text{исп.}}$ , и, соответственно, над твердой фазой, если рассчитывается  $\Delta H_{\text{субл.}}$ .

Замечание. Для процессов плавления или полиморфного превращения интегральный вид уравнения Клапейрона – Клаузиуса получить нельзя из-за невозможности замены  $\Delta V$  на определенную известную величину. Для них используется только дифференциальный вид уравнения, причем, как указывалось выше, последнее рассматривается в виде зависимости  $\frac{dT}{dP} = \frac{T\Delta V}{\Delta H}$ , которая имеет для этих процессов более наглядный практический смысл.

Для большинства веществ  $\Delta V_{\text{плав.}}$  или  $\Delta V_{\text{полимор.превр.}}$  имеет очень маленькое значение, поскольку  $V_{(\text{тв.})} \approx V_{(\text{ж.})}$  или  $V_{(\text{тв.})\alpha} \approx V_{(\text{тв.})\beta}$ , и поэтому величина  $\frac{dT}{dP} \approx 0$ . Это означает, что изменение давления очень слабо влияет на температуру плавления вещества или на температуру его полиморфного превращения.

## **§ 47. Общий вид диаграммы состояния однокомпонентной системы**

Диаграмма состояния – это графическое выражение связи между  $P$ ,  $T$  и составом отдельных фаз равновесной системы.

Для однокомпонентной системы нет смысла говорить о составе, т. к. элементный состав ее фаз одинаков. Поэтому для описания такой системы необходимо знать только параметры  $P$  и  $T$ , и, следовательно, ее диаграмма есть графическое выражение связи между этими основными параметрами.

Для большинства однокомпонентных систем диаграмма состояния имеет вид, представленный на рис. 2.

Любая диаграмма содержит области, линии и точки, соответствующие различным фазовым состояниям системы.

На диаграмме однокомпонентной системы есть три области:

I – область твердой фазы (кристаллическое состояние вещества);

II – область газовой фазы (пар);

III – область жидкой фазы.

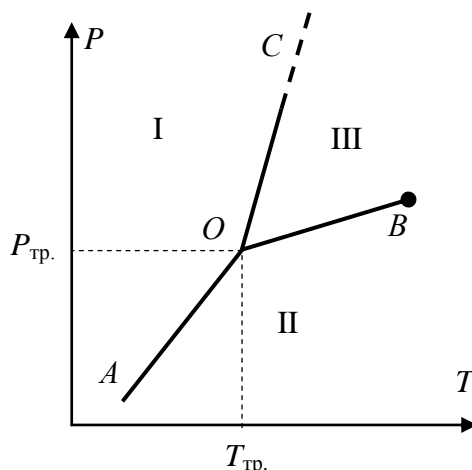


Рис. 2. Общий вид диаграммы состояния однокомпонентной системы

На диаграмме выделяют три линии:

**AO – линия сублимации.** Каждая точка на ней соответствует таким значениям  $P$  и  $T$ , при которых в равновесии находятся две фазы: твердое вещество и его насыщенный пар  $A_{(тв.)} \rightleftharpoons A_{(газ)}$ . Линия сублимации показывает зависимость давления насыщенного пара над твердым веществом от температуры.

**OB – линия испарения.** Каждая точка на ней соответствует таким значениям  $P$  и  $T$ , при которых в равновесии находятся две фазы: жидкое вещество и его насыщенный пар  $A_{(ж.)} \rightleftharpoons A_{(газ)}$ . Линия испарения показывает зависимость давления насыщенного пара над жидким веществом от температуры.

**OC – линия плавления.** Каждая точка на ней соответствует таким значениям  $P$  и  $T$ , при которых в равновесии находятся две фазы: твердое и жидкое вещество  $A_{(тв.)} \rightleftharpoons A_{(ж.)}$ . Линия плавления характеризует зависимость  $T_{\text{плав.}}$  от величины  $P$ , т. е. по линии плавления можно определить температуру плавления чистого твердого вещества при данном давлении.

На всех трех линиях параметры  $P$  и  $T$  связаны между собой уравнением связи, или уравнением Клапейрона – Клаузиуса. Из всех трех

линий только  $OB$  имеет окончание в точке  $B$  (критическая точка), в которой исчезает различие между жидкостью и паром, и система становится однофазной (этой точке соответствуют критические температура  $T_{кр.}$  и давление  $P_{кр.}$ ).

Все три линии сходятся в точке  $O$ , которая называется **тройной точкой**. В тройной точке в равновесии одновременно находятся три фазы чистого вещества. Для каждого индивидуального вещества параметры тройной точки ( $P_{тр.}$  и  $T_{тр.}$ ) свои и определяются его природой. Например, для воды параметры тройной точки равны:  $P = 4,6$  мм рт. столба и  $T = 0,01^\circ\text{C}$ .

Используя правило фаз Гиббса  $f = k - \Phi + n$ , можно доказать, что **в однокомпонентной системе более трех фаз одновременно существовать не может**. Действительно, для  $k = 1$  и  $n = 2$  (влияют на систему  $P$  и  $T$ ) правило запишется:

$$f = 1 - \Phi + 2,$$

но вариантность системы  $f$  может быть только положительным числом или равным нулю ( $f \geq 0$ ), поэтому из условия  $1 - \Phi + 2 \geq 0$  получим

$$\Phi \leq 3.$$

Можно показать, что наклон всех трех линий на диаграмме будет разным. Как известно, наклон любой линии определяется величиной  $\text{tg}\alpha$  (где  $\alpha$  – угол наклона), а на нашей диаграмме

$$\text{tg}\alpha = \frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{dP}{dT}.$$

Но, в соответствии с уравнением Клапейрона – Клаузиуса,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}.$$

Следовательно, наклон определяется величиной  $\frac{\Delta H}{T\Delta V}$ . Докажем, что

$$(\text{tg}\alpha)_{\text{субл.}} > (\text{tg}\alpha)_{\text{исп.}}, \text{ т. е. } \left( \frac{\Delta H}{T\Delta V} \right)_{\text{субл.}} > \left( \frac{\Delta H}{T\Delta V} \right)_{\text{исп.}}.$$

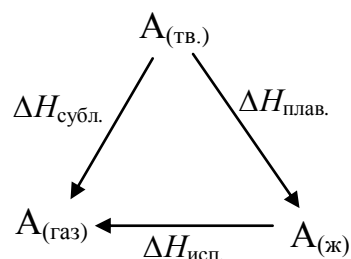
Очевидно, что для одного и того же вещества это неравенство определяется прежде всего величиной  $\Delta H$  соответствующего фазового перехода. Поскольку  $\Delta H_{\text{субл.}} > \Delta H_{\text{исп.}}$ , следовательно, наклон у линии сублимации будет круче (угол  $\alpha$  больше), чем у линии испарения.

В свою очередь, линия плавления имеет самый большой угол наклона, т. к. стоящая в отношении  $\frac{\Delta H}{T\Delta V}$  величина  $\Delta V$  для процесса

плавления любого вещества очень мала ( $\Delta V_{\text{плав}} \approx 0$ ), а, значит, само отношение будет очень большим.

Доказательство того, что  $\Delta H_{\text{субл.}} > \Delta H_{\text{исп.}}$ , следует из термохимической схемы, характеризующей фазовые переходы в однокомпонентной системе. Как видно из схемы, в соответствии с законом Гесса, можно записать:

$$\Delta H_{\text{субл.}} = \Delta H_{\text{плав.}} + \Delta H_{\text{исп.}}$$



**Отличие диаграммы состояния воды (висмута, чугуна и некоторых других веществ) в том, что линия плавления *OC* имеет отрицательный наклон (рис. 3).**

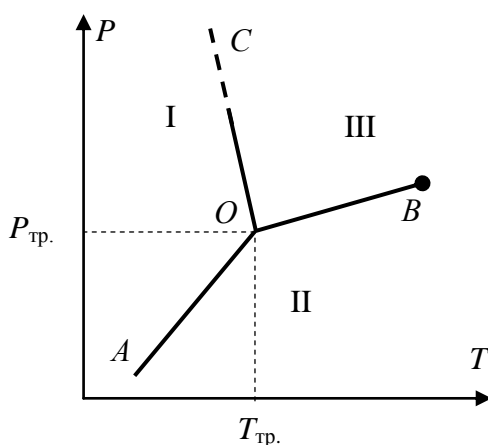


Рис. 3. Общий вид диаграммы состояния чистой воды

Это значит, что  $(\text{tg}\alpha)_{\text{плав.}}$  будет отрицательным (угол  $\alpha > 90^\circ$ ). Причина этого в том, что для воды и некоторых веществ величина  $\left(\frac{\Delta H}{T\Delta V}\right)_{\text{плав.}}$ , которая равна  $\text{tg}\alpha$  (см. выше), является отрицательной, поскольку молярный объем жидкой фазы для них меньше молярного объема твердой фазы ( $V_{\text{ж.}} - V_{\text{тв.}} < 0$ ), и поэтому  $\Delta V_{\text{(плав.)}} < 0$ .

**(?)** Для процесса плавления некоего вещества было получено, что значение производной  $(dP/dT)_{\text{плав.}} = -10,9 \cdot 10^6 \text{ Па/К}$ . Поясните, какую информацию дает цифра и почему она является отрицательной.



## Лекция 12

### ТЕМА: РАСТВОРЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ. ЗАКОН РАУЛЯ

#### § 48. Двухкомпонентные системы. Типы растворов

При смешении двух и более компонентов может образовываться *механическая смесь или раствор*.

Механическая смесь – это система, где компоненты никаким образом не взаимодействуют друг с другом.

Растворам присуще какое-либо взаимодействие между компонентами: происходят процессы диссоциации или ассоциации, сольватации, химического взаимодействия и т. п.

Любой раствор отличается от химического соединения тем, что его состав, т. е. соотношение компонентов в растворе, может в известных пределах меняться (в то время как в химическом соединении, т. е. чистом веществе, это отношение постоянно).

Растворы бывают истинные и коллоидные. Если два компонента полностью растворяются друг в друге, образуя гомогенную (однофазную) систему, то получается истинный раствор.

**Истинный раствор** – это гомогенная (однофазная) термодинамически устойчивая система, состоящая из двух или более компонентов.

Если компоненты нерастворимы или ограниченно растворимы друг в друге, то образуется гетерогенная система. Если в этой гетерогенной системе одна из фаз раздроблена (измельчена, диспергирована) до частиц (капелек) мельчайшего размера ( $10^{-9} \div 10^{-7}$  м), то получается коллоидный раствор.

**Коллоидный раствор** – это гетерогенная система, состоящая из двух или более фаз, причем одна из фаз (дисперсная фаза) раздроблена до частиц или капель с размерами  $10^{-9} \div 10^{-7}$  м и распределена в другой сплошной фазе (дисперсионной среде). Как правило, коллоидный раствор – это термодинамически неустойчивая система.

Вспомним пример гетерогенной системы масло и вода. Если масляная фаза будет находиться в виде мельчайших капель, то мы получим эмульсию масла в воде или коллоидный раствор.

Рассмотрим истинные растворы. Они бывают газовые, жидкие и твердые. Для выражения состава раствора применяют различные

способы, например, пользуются различными видами концентрации (молярной, нормальной, моляльной и др.). Кроме этого, часто встречаются способы выражения состава через:

а) молярную долю:  $X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$ ,

где  $n_i$  – число молей данного  $i$ -го компонента, а  $\sum n_i$  – общее число молей всех компонентов в растворе.

б) молярные проценты:  $X_i(\text{мол. \%}) = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot 100\%$ ;

в) массовые доли:  $\omega_i = \frac{m_i}{\sum m_i}$ ,

где  $m_i$  – масса данного компонента, а  $\sum m_i$  – масса всех компонентов в растворе;

г) массовые проценты:  $\omega_i(\text{мас. \%}) = \frac{m_i}{\sum m_i} \cdot 100\%$  и др.

В двухкомпонентной системе, состоящей, например, из компонентов А и В, достаточно знать содержание только одного компонента, т. к. содержание второго определяется из условия  $x_A + x_B = 1$  или  $x_A(\text{мол. \%}) + x_B(\text{мол. \%}) = 100\%$  и т. п. В жидких растворах, как известно, выделяют растворитель и растворенное вещество в соответствии с их содержанием: растворителем называют компонент, содержание которого выше.

Истинные растворы делятся также на идеальные и реальные.

#### **§ 49. Термодинамические характеристики образования идеального и реального растворов**

Рассмотрим жидкие истинные растворы неэлектролитов, т. е. растворы, в которых компоненты А и В не диссоциируют на ионы. Образование любого раствора характеризуется термодинамическими функциями смешения: тепловым эффектом смешения  $\Delta H_{\text{смеш.}}$ , изменением объема при смешении  $\Delta V_{\text{смеш.}}$ , изменением энтропии смешения  $\Delta S_{\text{смеш.}}$ , изменением энергии Гиббса в процессе смешения  $\Delta G_{\text{смеш.}}$ . Любая функция смешения  $\Delta \Phi_{\text{смеш.}}$  по физическому смыслу есть разность, представленная следующим уравнением:

$$\Delta \Phi_{\text{смеш.}} = \Phi_{\text{А-В}} - (n_{\text{А}}\Phi_{\text{А}} + n_{\text{В}}\Phi_{\text{В}}),$$

где  $\Phi_{\text{А-В}}$  – полная величина соответствующей функции в полученном растворе;  $n_{\text{А}}$  и  $n_{\text{В}}$  – число молей чистого жидкого А и чистого жидкого

$V$ ;  $\Phi_A$  и  $\Phi_B$  – величина молярной функции соответственно чистого жидкого А и чистого жидкого В.

**Идеальные растворы** образуются близкими по свойствам веществами (соединениями одного гомологического ряда, изотопами и т. п.). В идеальном растворе энергия взаимодействия между однородными и разнородными молекулами одинакова:

$$E_{A-A} = E_{B-B} = E_{A-B}.$$

При образовании идеального раствора:

- теплота не выделяется и не поглощается:  $\Delta H_{\text{смеш.}} = 0$ ;
- объем системы не изменяется:  $\Delta V_{\text{смеш.}} = 0$ ;
- изменение энтропии положительно  $\Delta S_{\text{смеш.}} > 0$ , причем распределение молекул компонентов А и В в объеме равномерное, как и при смешении идеальных газов.

Поскольку процесс образования раствора – это процесс самопроизвольный, то  $\Delta G_{\text{смеш.}} < 0$ . Но, учитывая, что  $\Delta G_{\text{смеш.}} = \Delta H_{\text{смеш.}} - T\Delta S_{\text{смеш.}}$ , а в нашем случае  $\Delta H_{\text{смеш.}} = 0$ , то движущей силой процесса образования идеального раствора является увеличение энтропии ( $\Delta S_{\text{смеш.}} > 0$ ).

Кроме этого, в случае идеального жидкого раствора при всех его концентрациях к любому компоненту применимо уравнение для химического потенциала в виде

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln c_i \text{ или } \mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln x_i. \quad (1)$$

А также идеальными считаются растворы, в которых к каждому компоненту при всех температурах и концентрациях применим закон Рауля (см. ниже § 50):

$$p_i = p_{o,i} x_i.$$

В большинстве случаев при смешении жидких компонентов образуются **реальные растворы**: энергия взаимодействия между разнородными молекулами в них отличается от энергии взаимодействия между однородными молекулами компонентов, из которых образуется раствор:

$$E_{A-B} \neq E_{B-B} (E_{A-A}).$$

При образовании реального раствора:

- $\Delta H_{\text{смеш.}} \neq 0$ , и это значит, что теплота может выделяться (если взаимодействие между компонентами в растворе усиливается, т. е.  $E_{A-B} > E_{A-A}$  (или  $E_{B-B}$ )) или поглощаться (если взаимодействие после смешения ослабевает, т. е.  $E_{A-B} < E_{A-A}$  (или  $E_{B-B}$ ));

- $\Delta V_{\text{смеш.}} \neq 0$ , т. е. объем системы при смешении изменяется;
- изменение энтропии  $\Delta S_{\text{смеш.}} > 0$ , как и при образовании идеального раствора.

Для процесса образования реального раствора остается справедливым условие  $\Delta G_{\text{смеш.}} < 0$  (процесс самопроизвольный), но свой вклад в величину и знак  $\Delta G_{\text{смеш.}}$  в данном случае вносит и тепловой эффект смешения ( $\Delta H_{\text{смеш.}} \neq 0$ ).

В случае реального раствора для любого компонента при вычислении его химического потенциала необходимо учитывать реальную концентрацию, т. е. активность компонента:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad \text{или} \quad \mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln c_i + RT \ln \gamma_{c,i}, \quad (2)$$

поскольку  $a_i = \gamma_{c,i} c_i$ , где  $\gamma_{c,i}$  – коэффициент активности. (Аналогично можно подставить вместо  $a_i$  выражение  $a_i = \gamma_{x,i} x_i$ ).

Очевидно, что  $\mu_i$  компонента в реальном растворе отличается от его значения в идеальном на величину  $RT \ln \gamma_i$  (см. уравнения (1) и (2)).

## § 50. Закон Рауля для идеальных растворов

Одним из основных законов идеальных жидких растворов является закон Рауля. В 1887 г. французский физик Рауль экспериментально установил следующую закономерность.

**Парциальное давление насыщенного пара ( $p_i$ ) любого компонента над идеальным жидким раствором прямо пропорционально его молярной доле ( $x_i$ ) в этом растворе:**

$$p_i = p_{o,i} x_i. \quad (1)$$

Математическая запись закона Рауля (1) включает коэффициент пропорциональности  $p_{o,i}$  – это давление насыщенного пара над чистым жидким  $i$ -м компонентом.

Например, в идеальном растворе, состоящем из компонентов А и В, парциальное давление каждого компонента над раствором равно соответственно

$$p_A = p_{o,A} x_A; \quad (2)$$

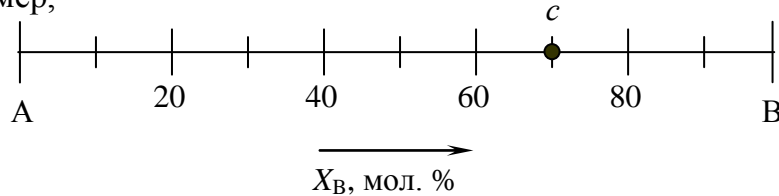
$$p_B = p_{o,B} x_B. \quad (3)$$

В соответствии с законом Рауля, парциальное давление каждого компонента является линейной функцией его молярной доли в растворе.

Изобразим графически зависимость  $p_i$  каждого компонента от его молярной доли  $x_i$  в растворе и зависимость  $P_{\text{общ.}}$  от состава раствора.

Для этого поясним сначала, как изображается состав двухкомпонентной системы на оси абсцисс. На концах отрезка оси, длина которого делится на определенное число частей (кратных 10 или 100), откладывается состав чистых компонентов: 100% А и 100% В. При этом в соответствующем направлении оси содержание одного из них возрастает, а другого – уменьшается, оставаясь в сумме равным 100%.

Например,



Тогда, в произвольно выбранной точке  $c$  будем иметь:  $x_B = 70$  мол. % и  $x_A = 30$  мол. %.

Для графической иллюстрации закона Рауля (см. рис. 1) используем ось абсцисс в качестве оси состава, отразив на ней молярные доли одного из компонентов. Очевидно при этом, что  $x_A + x_B = 1$ . На оси ординат будем откладывать парциальное давление каждого из компонентов. Вернемся к формуле (2) и уточним, что, если  $x_A = 0$ , то и  $p_A = 0$ , а если  $x_A = 1$ , то и  $p_A = p_{o,A}$ . Аналогично для компонента В в соответствии с уравнением (3).

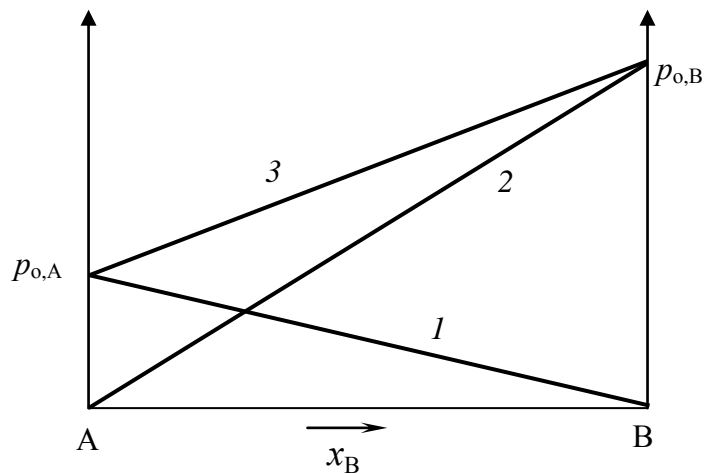


Рис. 1. Графическая иллюстрация закона Рауля: линия 1 – зависимость парциального давления  $p_A$  компонента А от его молярной доли  $x_A$  в растворе; линия 2 – зависимость парциального давления  $p_B$  компонента В от его молярной доли  $x_B$  в растворе; линия 3 – зависимость общего давления  $P_{общ.}$  над идеальным жидким раствором от состава этого раствора (молярной доли  $x_B$  в растворе)

Примем условие: пусть компонент В более летуч, чем А. Тогда на рис. 1 величина  $p_{o,B}$  будет больше, чем  $p_{o,A}$ . Общее давление над раствором  $P_{\text{общ.}}$  (линия 3) будет складываться из суммы парциальных давлений  $p_A$  и  $p_B$  (линия 1 и линия 2 соответственно) компонентов:

$$P_{\text{общ.}} = p_A + p_B. \quad (4)$$

Рассмотрим, как зависит величина  $P_{\text{общ.}}$  от молярной доли более летучего компонента (в нашем случае компонента В), т. е. от  $x_B$ . Для этого подставим в (4) выражение для каждого из парциальных давлений  $p_A$  и  $p_B$  из уравнений (2) и (3)

$$P_{\text{общ.}} = p_{o,A} x_A + p_{o,B} x_B. \quad (5)$$

Выразим величину  $x_A$  через  $x_B$ :

$$P_{\text{общ.}} = p_{o,A} (1 - x_B) + p_{o,B} x_B. \quad (6)$$

Преобразуем (6) и получим

$$P_{\text{общ.}} = p_{o,A} - p_{o,A} x_B + p_{o,B} x_B$$

или

$$P_{\text{общ.}} = p_{o,A} + (p_{o,B} - p_{o,A}) x_B. \quad (7)$$

Следовательно, **общее давление насыщенного пара над идеальным жидким раствором увеличивается с увеличением доли в растворе более летучего компонента.**

Раствор, для которого выполняется закон Рауля для всех компонентов при любых концентрациях и температуре, называется идеальным раствором (еще одно определение идеального раствора).

Не следует путать закон Рауля с законом Дальтона для газовой фазы. В последнем парциальное давление компонента прямо пропорционально его молярной доле в паре:  $p_i = P_{\text{общ.}} y_i$ , где  $y_i$  – молярная доля компонента в паре.

### § 51. Положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля в реальных растворах

Если при смешении компонентов А и В межмолекулярное взаимодействие усиливается, т. е.  $E_{A-B} > E_{A-A}$  (или  $E_{B-B}$ ), то молекулам индивидуальных веществ из раствора перейти в паровую фазу труднее (чем из своих индивидуальных жидких фаз). Поэтому давление насыщенного пара каждого из растворенных веществ  $p_i$ , а также общее давление пара над реальным раствором  $P_{\text{общ.}}$  будут меньше, чем могли быть, если бы раствор был идеальным.

Такие отклонения называются отрицательными (см рис. 2, *a*). Отрицательные отклонения наблюдаются, например, в водных растворах многих электролитов (системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$  и др.).

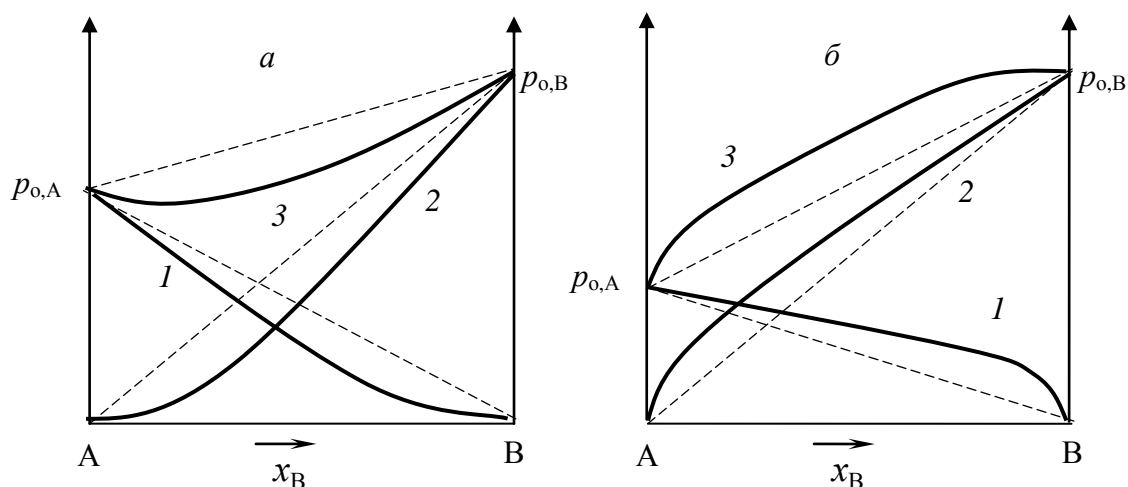


Рис. 2. Зависимость парциальных давлений компонентов  $p_A$  и  $p_B$  и общего давления  $P_{\text{общ}}$  над реальным жидким раствором с отрицательными (*a*) и положительными (*б*) отклонениями от идеальности:  
 линия 1 – зависимость парциального давления  $p_A$  компонента А от его молярной доли  $x_A$  в растворе;  
 линия 2 – зависимость парциального давления  $p_B$  компонента В от его молярной доли  $x_B$  в растворе;  
 линия 3 – зависимость общего давления  $P_{\text{общ}}$  над реальным жидким раствором от состава этого раствора (молярной доли  $x_B$  в растворе).  
 (Штрихпунктирные линии иллюстрируют аналогичные зависимости для идеального раствора)

Если же при смешении компонентов А и В энергия взаимодействия между разноименными молекулами становится меньше, чем была между одноименными молекулами в чистых фазах до смешения (т. е.  $E_{A-B} < E_{A-A}$  (или  $E_{B-B}$ )), то молекулам индивидуальных веществ из раствора перейти в паровую фазу легче (чем из своих индивидуальных жидких фаз). Поэтому давление насыщенного пара каждого из растворенных веществ  $p_i$ , а также общее давление пара над реальным раствором  $P_{\text{общ}}$  будут больше, чем могли быть, если бы раствор был идеальным. Такие отклонения называются положительными (см. рис. 2, *б*).

Положительные отклонения наблюдаются, например, в водных растворах некоторых органических соединений ( $\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  и др), молекулы которых слабо взаимодействуют с молекулами воды.

## § 52. Закон Генри для предельно разбавленных реальных растворов

Рассмотрим предельно разбавленные реальные растворы. Предельно разбавленным считается раствор, в котором концентрация (молярная доля) растворенного вещества бесконечно мала ( $x_i < 0,005$  н). Особенностью таких реальных растворов является то, что растворитель в нем подчиняется закону Рауля, а растворенное вещество – закону Генри.

Действительно, в предельно разбавленном растворе присутствие растворенного вещества практически не сказывается на энергии межмолекулярного взаимодействия (как если бы растворенного вещества не было). Поэтому давление насыщенного пара растворителя над предельно разбавленным раствором будет таким же, как если бы образовался идеальный раствор, и для него выполняется закон Рауля:  $p_i = p_{o,i}x_i$ .

Наоборот, присутствие растворителя (его намного больше, чем растворенного вещества) меняет энергию межмолекулярного взаимодействия: она существенно отличается от энергии межмолекулярного взаимодействия в чистом веществе. Следовательно, давление насыщенного пара растворенного вещества над раствором будет иным, чем было бы над чистым жидким веществом (в отсутствии растворителя). Поэтому растворенное вещество не подчиняется закону Рауля: его парциальное давление зависит от молярной доли в соответствии с **законом Генри**:

$$p_i = K_i x_i,$$

по которому **парциальное давление насыщенного пара растворенного вещества над предельно разбавленным раствором пропорционально его молярной доле в растворе**. Однако, как видно из уравнения, коэффициентом пропорциональности в законе Генри является не величина давления над чистым компонентом  $p_{o,i}$ , а константа  $K_i$  – называемая константой Генри (которая  $K_i \neq p_{o,i}$ ).

Проиллюстрируем действие законов на рис. 3. Рассмотрим, например, реальные растворы с положительными отклонениями от идеальности и выделим условно области предельно разбавленных растворов I и II.

**Область I:** Имеем А – растворитель, а В – растворенное вещество. Поэтому для компонента А в этой области выполняется закон Рауля:  $p_A = p_{o,A}x_A$  (обе линии сливаются), а для В – закон Генри:  $p_B = K_Bx_B$  (сплошная и штрихпунктирная линии расходятся).



Область II: В этой области А – растворенное вещество, а В – растворитель. Поэтому закону Рауля подчиняется В, и для его парциального давления можно записать  $p_B = p_{o,B}x_B$ , а компонент А подчиняется закону Генри:  $p_A = K_A x_A$  (сплошная и штрихпунктирная линии расходятся).

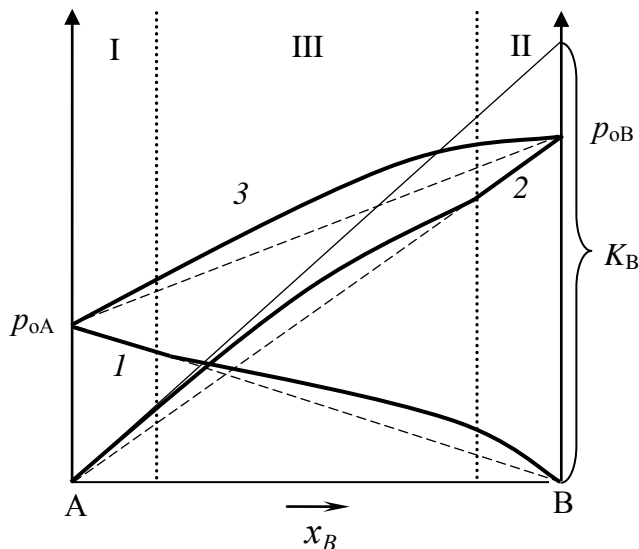


Рис. 3. Зависимость парциальных давлений компонентов  $p_A$  и  $p_B$  и общего давления  $P_{\text{общ}}$  над реальным жидким раствором с положительными отклонениями от идеальности (области I и II – области предельно разбавленных растворов):  
 линия 1 – зависимость парциального давления  $p_A$  компонента А от его молярной доли  $x_A$  в растворе;  
 линия 2 – зависимость парциального давления  $p_B$  компонента В от его молярной доли  $x_B$  в растворе;  
 линия 3 – зависимость общего давления  $P_{\text{общ}}$  над реальным жидким раствором от состава этого раствора (молярной доли  $x_B$  в растворе).  
 (Штрихпунктирные линии иллюстрируют аналогичные зависимости для идеального раствора)

В нашем случае, когда имеются положительные отклонения от идеальности, величина константы  $K_i$  будет больше коэффициента пропорциональности  $p_{o,i}$  в законе Рауля:  $K_B > p_{o,B}$  и  $K_A > p_{o,A}$ .

Коэффициент пропорциональности  $b$  в уравнении прямой  $y = bx$  равен тангенсу угла наклона этой прямой. Поскольку в нашем случае уравнение имеет вид  $p_i = K_i x_i$ , то величина  $b = K_i$  (при  $x_i = 1$ , см. рис. 3).

Область III – это область средних концентраций, в которой зависимости парциальных давлений  $p_i$  и величины  $P_{\text{общ}}$  от состава являются более сложными для математического описания.

## Лекция 13

### ТЕМА: ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

#### § 53. Диаграммы состояния «жидкий раствор – пар» для систем, образованных двумя неограниченно растворимыми жидкостями

Неограниченно растворимые жидкости при любом своем соотношении образуют однофазную систему, или истинный раствор. Очевидно, что от состава жидкого раствора будут зависеть температура его кипения, состав паровой фазы и ее давление над раствором.

В отличие от однокомпонентной системы для полного описания двухкомпонентной системы мы должны знать не только  $P$  и  $T$ , но и состав каждой фазы (содержание одного из компонентов в ней). Поэтому графическая связь этих трех параметров, т. е. диаграмма состояния, должна представлять собой объемную фигуру в трехмерной системе координат с осями  $P$ ,  $T$  и состав.

На практике состояние двухкомпонентной системы изучают либо при  $P = \text{const}$  либо при  $T = \text{const}$ . Полученные при этом диаграммы легко изображаются на плоскости в двухмерной системе координат и называются, соответственно, изобарическими (координаты  $T$ -состав) и изотермическими (координаты  $P$ -состав). Правило фаз Гиббса для таких систем имеет вид

$$f = k - \Phi + 1,$$

где  $n = 1$  (т. к. на систему влияет либо  $T$ , либо  $P$ ).

По характеру зависимости общего давления насыщенного пара  $P_{\text{общ}}$  (при  $T = \text{const}$ ) от состава жидкого раствора  $x_i$  последние делятся на три типа:

- **идеальные**, подчиняющиеся Закону Рауля;
- **реальные, с положительными или отрицательными отклонениями от идеальности** (от закона Рауля);
- **реальные, с резко положительными или резко отрицательными отклонениями от идеальности.**

В соответствии с этими типами жидких растворов существует и три типа диаграмм «жидкость – пар».

1. Рассмотрим идеальные двухкомпонентные жидкие растворы. Для них изотермическая диаграмма состояния имеет вид, представленный на рис. 1.

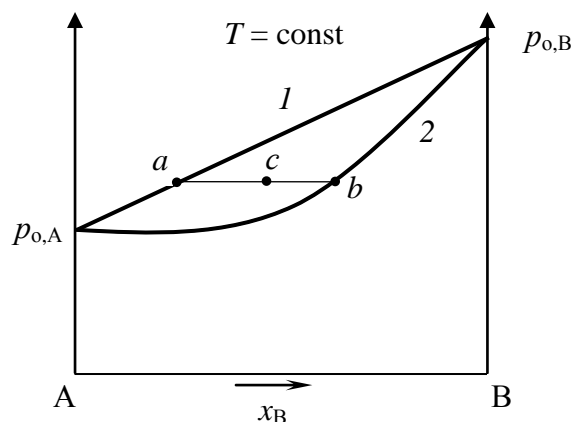


Рис. 1. Изотермическая диаграмма состояния «жидкий раствор – пар» для идеальных жидких растворов (1 – кривая жидкости, 2 – кривая пара)

Очевидно, чем выше давление при данной температуре, тем более вероятно существование жидкой фазы, поэтому на изотермической диаграмме область жидкого раствора находится сверху (над линией 1). Область пара находится при более низких давлениях, т. е. в нижней части диаграммы (под линией 2).

Линия 1 выражает зависимость общего давления насыщенного пара  $P_{\text{общ.}}$  над идеальным раствором от состава раствора  $x_i$ , т. е. зависимость  $P_{\text{общ.}} = P_{\text{общ.}}(x_i)$ , и называется **кривой жидкости**. Вспомним, что для идеального раствора эта зависимость выражается прямой линией, т. к.

$$P_{\text{общ.}} = p_{o,A} + (p_{o,B} - p_{o,A})x_B,$$

и поэтому только для идеальных растворов на изобарической диаграмме линия 1 является прямой (см. рис. 1).

Линия 2 выражает зависимость общего давления насыщенного пара  $P_{\text{общ.}}$  от состава пара  $y_i$ , т. е.  $P_{\text{общ.}} = P_{\text{общ.}}(y_i)$ , и называется **кривой пара**. Отметим, что принято обозначать:  $x_i$  – молярные доли (или мол. %) компонента в жидкости, а  $y_i$  – молярные доли (или мол. %) компонента в паре. Очевидно, что  $p_{o,A}$  и  $p_{o,B}$  – это давления насыщенного пара над чистыми жидкими веществами А и В соответственно. Поскольку в нашем случае  $p_{o,A} < p_{o,B}$ , то компонент В более летуч.

Область между линиями 1 и 2 – это **область гетерогенного равновесия**: жидкий раствор находится в равновесии со своим паром.

Любая точка внутри гетерогенной области (включая линии) дает нам параметры двухфазной системы в целом (состав всей системы при данном давлении насыщенного пара) и называется, как указывалось ранее, **фигуративной** точкой, например, точка  $c$ . Чтобы узнать составы сосуществующих фаз, через фигуративную точку  $c$  проводят ноду – линию  $av$ . **Нода** – это линия, проведенная через фигуративную точку до пересечения с линиями состава фаз (кривой жидкости и кривой пара). Полученные точки являются **фазовыми**, поскольку указывают конкретно состав жидкости (точка  $a$ ) и состав пара (точка  $b$ ). Очевидно, что любая точка в гомогенной области будет фазовой, т. к. ее параметры характеризуют данную фазу.

Изобарическая диаграмма представлена на рис. 2.

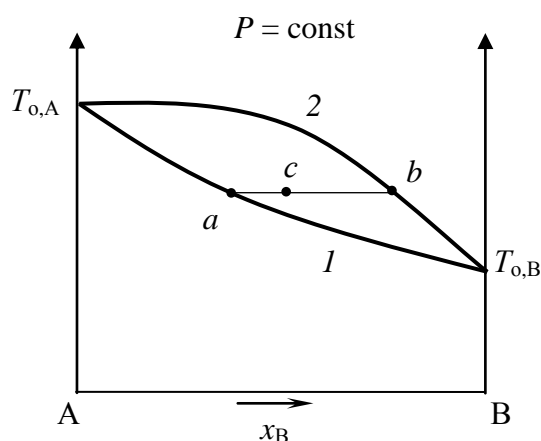


Рис. 2. Изобарическая диаграмма состояния «жидкий раствор – пар» для идеальных жидких растворов (1 – кривая жидкости, 2 – кривая пара)

Очевидно, что в верхней части изобарической диаграммы находится область пара, а в нижней – область жидкости.

Обе линии 1 и 2 на диаграмме кривые. Кривая жидкости (линия 1) выражает зависимость температуры кипения  $T_{\text{кип.}}$  раствора от состава раствора  $x_i$ , т. е.  $T_{\text{кип.}} = T_{\text{кип.}}(x_i)$ . Кривая пара (линия 2) дает зависимость температуры кипения  $T_{\text{кип.}}$  от состава пара  $y_i$ , т. е.  $T_{\text{кип.}} = T_{\text{кип.}}(y_i)$ .

Очевидно, что  $T_{0,A}$  и  $T_{0,B}$  – температуры кипения чистых жидких А и В соответственно. Причем  $T_{0,A} > T_{0,B}$ , т. к. компонент В в нашем случае более летуч и, следовательно, кипит при более низкой температуре.

2. Рассмотрим **реальные двухкомпонентные жидкие растворы с положительными или отрицательными отклонениями от идеальности.**

Диаграммы состояния для этих систем с положительными отклонениями представлены на рис. 3.

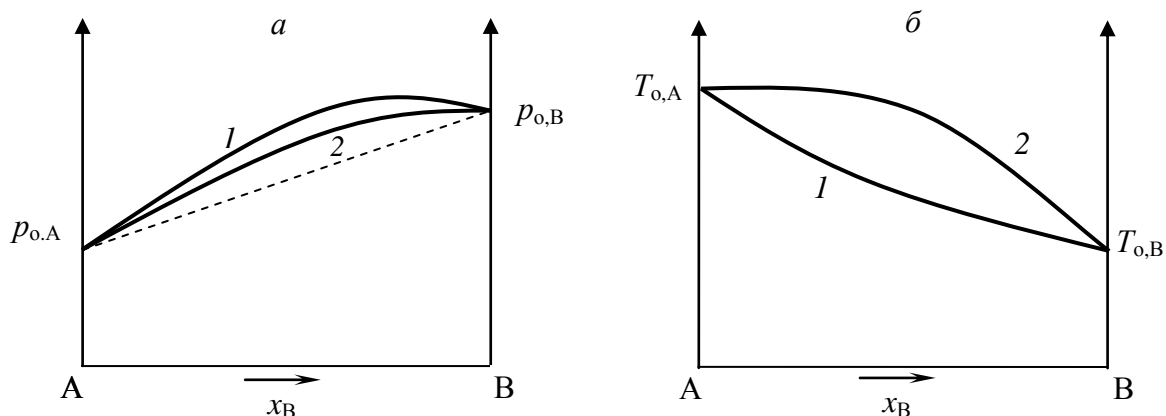


Рис. 3. Изотермическая (а) и изобарическая (б) диаграммы состояния «жидкий раствор – пар» для реальных жидких растворов с положительными отклонениями от идеальности (1 – кривая жидкости, 2 – кривая пара). Штрихпунктирная линия на рис. 3, а иллюстрирует кривую жидкости для идеального раствора (зависимость  $P_{\text{общ.}} = P_{\text{общ.}}(x_i)$ )

Как видно из изотермической диаграммы (рис. 3, а), общее давление над раствором с положительными отклонениями (линия 1) превышает таковое для случая, как если бы раствор был идеальным (см. штрихпунктирную линию).

Для систем с отрицательными отклонениями от идеальности диаграммы состояния будут иметь вид, представленный на рис. 4.

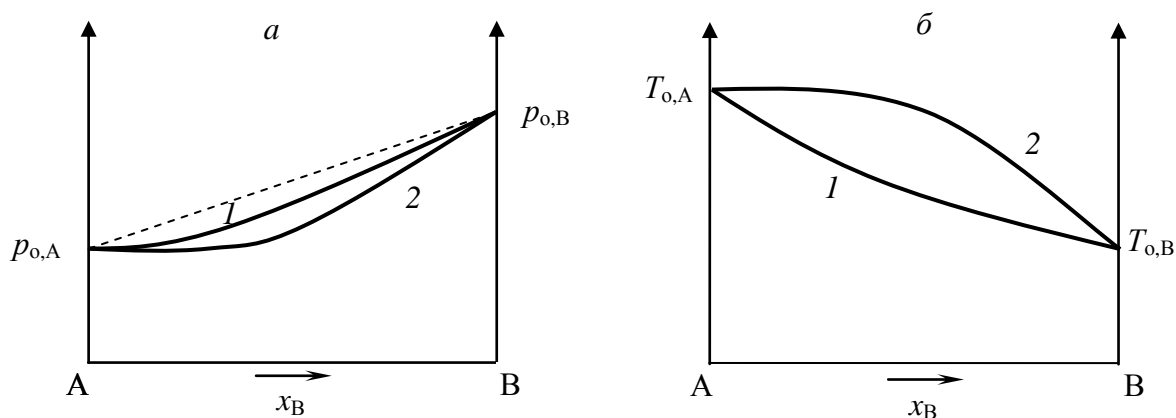


Рис. 4. Изотермическая (а) и изобарическая (б) диаграммы состояния «жидкий раствор – пар» для реальных жидких растворов с отрицательными отклонениями от идеальности (1 – кривая жидкости, 2 – кривая пара). Штрихпунктирная линия на рис. 4, а иллюстрирует кривую жидкости (зависимость  $P_{\text{общ.}} = P_{\text{общ.}}(x_i)$ ) для идеального раствора

Аналогично для растворов с отрицательными отклонениями общее давление над раствором (кривая 1) меньше, чем могло быть, если бы раствор был идеальным (см. штрихпунктирную линию).

Как видно из рис. 3. и 4, изобарическая диаграмма не позволяет судить о характере отклонений от идеальности в этих растворах: для обоих отклонений вид изобарических диаграмм схож.

3. Наконец, третий тип диаграмм – это диаграммы для **реальных двухкомпонентных растворов с резко положительными или резко отрицательными отклонениями от идеальности.**

Для этих систем диаграммы состояния имеют свои особенности. Так, в случае сильных отклонений раствора от идеальности на кривых зависимости  $P_{\text{общ.}}$  от состава раствора  $x_i$  (кривая жидкости) наблюдается точка экстремума: в случае резко положительных отклонений – максимум, а в случае резко отрицательных отклонений – минимум. При этом на любых диаграммах состояния таких систем обе линии – кривая жидкости и кривая пара – сходятся в этой точке экстремума.

Например, при резко положительных отклонениях диаграммы состояния имеют вид, представленный на рис. 5.

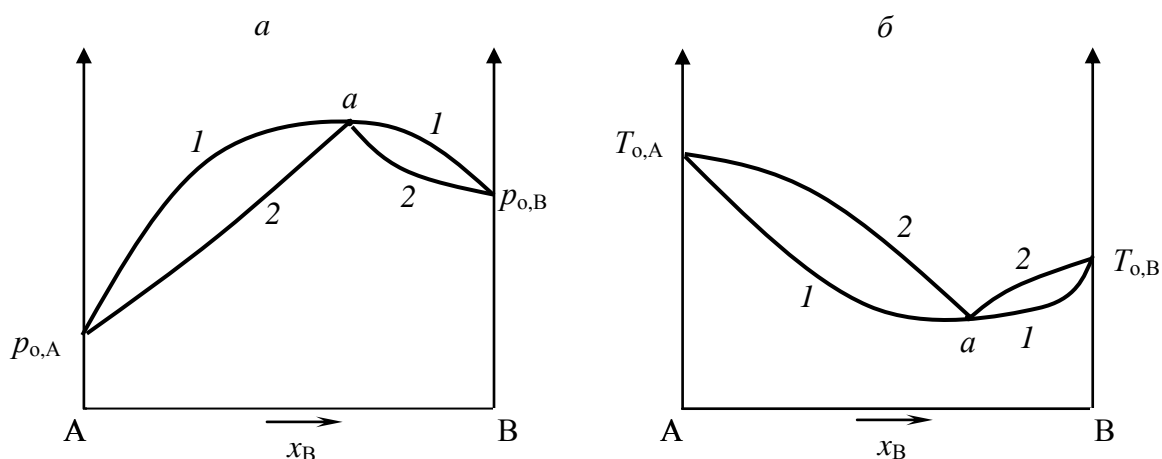


Рис. 5. Изотермическая (а) и изобарическая (б) диаграммы состояния для жидких растворов с резко положительными отклонениями от идеальности

Отметим, что в случае резко положительных отклонений точка экстремума (максимума) на изотермической диаграмме сдвинута в область, где содержание более летучего компонента выше (см. рис. 5, а: более летучим в нашем растворе является компонент В).

При этом максимальному значению  $P_{\text{общ.}}$  над раствором (точка а, рис. 5, а) соответствует минимальное значение  $T_{\text{кип.}}$  раствора (точка а, рис. 5, б).

При резко отрицательных отклонениях имеем зависимости, представленные на рис. 6.

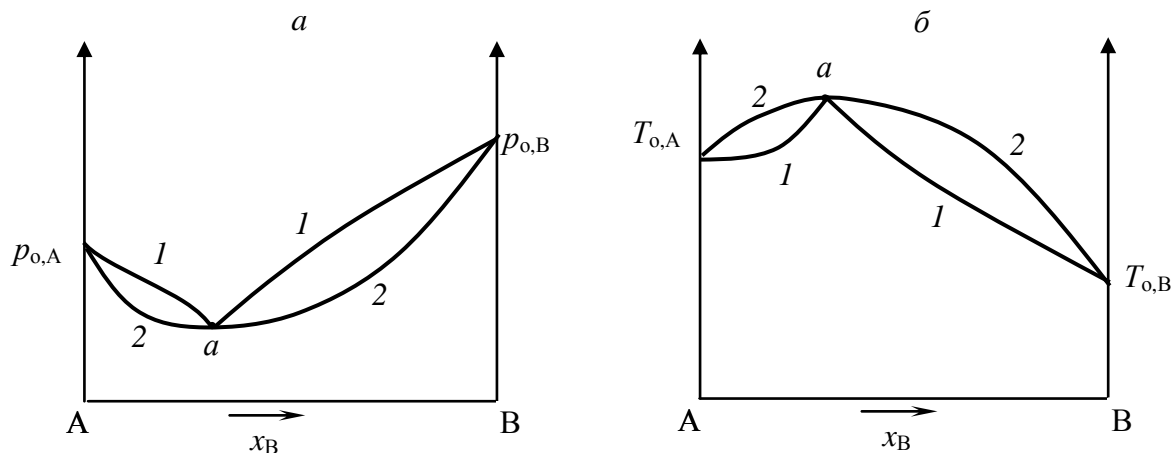


Рис. 6. Изотермическая (а) и изобарическая (б) диаграммы состояния для жидких растворов с резко отрицательными отклонениями от идеальности

В случае же резко отрицательных отклонений точка экстремума (минимума) на изотермической диаграмме сдвинута в область, где выше содержание менее летучего компонента (см. рис. 6, а: менее летучим в нашем растворе является компонент А).

При этом минимальному значению  $P_{\text{общ. над раствором}}$  (точка а, рис. 6, а) соответствует максимальное значение  $T_{\text{кип. раствора}}$  (точка а, рис. 6, б).

Точка экстремума а на диаграммах состояния с резкими отклонениями от идеальности называется **азеотропной точкой**, а жидкий раствор соответствующего состава называется **азеотропом**.

В настоящее время известно более 3 тысяч двухкомпонентных систем, образующих азеотропы (или азеотропные растворы): например, почти все неорганические кислоты с водой, органические спирты с водой и т. д. Отличие азеотропных растворов от обычных заключается в особенностях их кипения: азеотропные растворы кипят без изменения состава, и поэтому их нельзя разделить перегонкой на отдельные компоненты (поскольку содержание компонентов в кипящем растворе и паре одинаково).

## § 54. Первый (I) и второй (II) законы Коновалова

Изучая соотношения между равновесными составами жидкости и пара, русский ученый Коновалов М. И. сформулировал два закона (1881 г.). Первый закон Коновалова применим ко всем жидким растворам, за исключением азеотропных смесей:

пар, находящийся в равновесии с раствором, всегда обогащен по сравнению с ним тем компонентом, добавление которого к раствору при  $T = \text{const}$  повышает общее давление насыщенного пара  $P_{\text{общ.}}$  над раствором, а при  $P = \text{const}$  понижает температуру кипения  $T_{\text{кип.}}$  раствора.

Приведем иллюстрацию закона на диаграммах  $P$ -состав и  $T$ -состав (см. рис. 7).

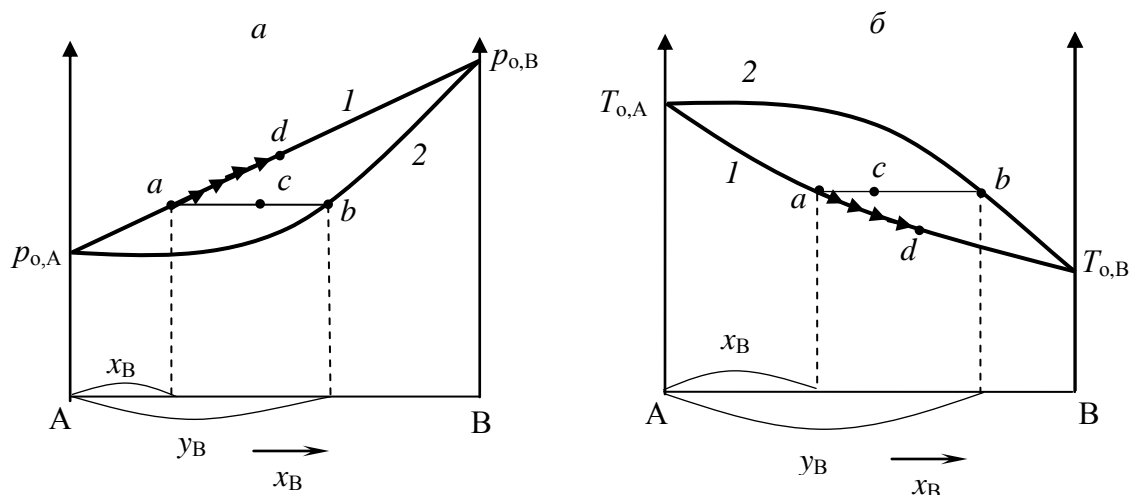


Рис. 7. Изотермическая (а) и изобарическая (б) диаграммы состояния «жидкий раствор – пар» для идеальных жидких растворов (1 – кривая жидкости, 2 – кривая пара). Стрелками показано направление, по которому изменяется величина  $P_{\text{общ.}}$  над раствором (а) или  $T_{\text{кип.}}$  раствора (б) при добавлении компонента В в раствор

Возьмем любую фигуративную точку в гетерогенной области, например точку  $c$ , и проведем через нее ноду  $ab$ . Сравним состав жидкости (фазовая точка  $a$ ) и пара (фазовая точка  $b$ ) и увидим, что на любой из диаграмм в паре по сравнению с жидким раствором содержание более летучего компонента (в нашем случае В) будет выше, а именно

$$y_B > x_B.$$

Если добавлять этот компонент к раствору при  $T = \text{const}$ , то изменение состава приводит к смещению фазовой точки  $a$  (см. рис. 7, а) вверх, например до точки  $d$ . Это значит, что общее давление пара  $P_{\text{общ.}}$  над раствором повышается. При добавлении компонента В к раствору при  $P = \text{const}$  положение фазовой точки  $a$  (см. рис. 7, б) смещается вниз, а это значит, что понижается температура кипения  $T_{\text{кип.}}$  раствора.

Первый закон Коновалова имеет большое практическое значение: закон объясняет принцип простой перегонки жидких растворов, не



содержащих азеотропных смесей. Этот процесс основан на различии составов кипящего раствора и образующегося пара. Напомним, что последний всегда обогащен более летучим компонентом, что позволяет извлекать этот компонент из раствора или, в свою очередь, обогащать кипящий раствор менее летучим.

И закон Коновалова применим к системам с азеотропами, точнее, к кипящему азеотропу и формулируется следующим образом:

**точка экстремума на диаграммах с резкими отклонениями растворов от идеальности (см. точку  $a$  на рис. 5 и рис. 6) отвечает такому равновесию кипящего раствора и его насыщенного пара, при котором составы обеих фаз одинаковы:**

$$x_i = y_i. \quad (1)$$

Это означает, что при кипении азеотропного раствора содержание данного компонента в жидкости и паре одно и то же, т. е.  $x_A = y_A$  и  $x_B = y_B$ .

Уравнение (1) является уравнением, связывающим концентрацию  $i$ -го компонента в разных фазах (уравнением связи), поэтому число независимых компонентов в азеотропной точке

$$k = s - q = 2 - 1 = 1. \quad (2)$$

Действительно, кипящий азеотроп ведет себя как однокомпонентная система, т. е. кипит как чистое вещество при  $T = \text{const}$  без изменения состава. Однако азеотроп не является химическим соединением, поскольку при изменении внешнего давления меняется не только  $T_{\text{кип.}}$ , но и состав азеотропа, в то время как состав химического соединения при изменении внешних параметров остается постоянным.

Учитывая уравнение (2), можно показать, что в азеотропной точке система невариантна:

$$f = k - \Phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0.$$

Это значит, что положение азеотропной точки не зависит от наблюдателя, т. е. ее параметры определяются только природой данной системы и при  $P = \text{const}$  или  $T = \text{const}$  не могут быть изменены.

### **§ 55. Применение правила рычага для вычисления массы фаз в двухфазных системах**

Правило рычага применяется для вычисления массы фаз в двухфазных системах и формулируется следующим образом:

**фигуративная точка делит ноду, соединяющую фазовые точки, на отрезки, обратно пропорциональные массе этих фаз.**

$$\frac{m_{\text{II}}}{m_{\text{I}}} = \frac{l_{\text{I}}}{l_{\text{II}}}, \quad (1)$$

где  $m_{\text{I}}$  и  $m_{\text{II}}$  – массы находящихся в равновесии I и II фазы, а  $l_{\text{I}}$  и  $l_{\text{II}}$  – плечи I и II фазы.

Проиллюстрируем правило на любой диаграмме «жидкость – пар», например изобарической (рис. 8). Через произвольно выбранную (или рассчитанную по условию задачи) фигуративную точку  $c$  проведем ноду  $ab$  и получим соответствующие фазовые точки: жидкой фазы (точка  $a$ ) и паровой фазы (точка  $b$ ).

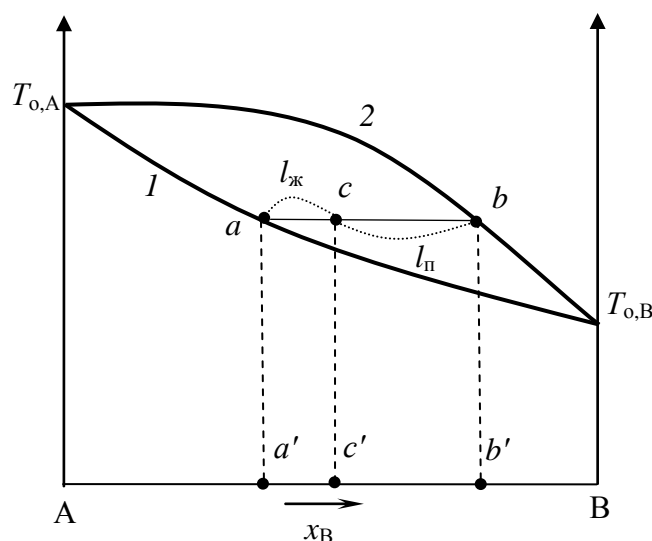


Рис. 8. Иллюстрация правила рычага на изобарической диаграмме «жидкость – пар» в двухкомпонентной системе

Тогда отрезки ноды, соединяющие фигуративную точку с фазовыми, а именно  $ac$  и  $cb$ , будут представлять плечи рычага  $l_{\text{ж}}$  (жидкой) и  $l_{\text{п}}$  (паровой) фаз. При этом величина плеч  $l_{\text{ж}}$  и  $l_{\text{п}}$  может быть измерена в любых единицах (например, в единицах измерения отрезков  $a'c'$  и  $c'b'$ ). Из правила следует, что **чем меньше плечо, тем больше масса данной фазы, и наоборот.**

Правило (уравнение (1)) можно переписать в виде  $m_{\text{п}}l_{\text{п}} = m_{\text{ж}}l_{\text{ж}}$ . Но при любой записи для его решения необходимо знать еще одно уравнение, например  $m_{\text{п}} + m_{\text{ж}} = m_{\text{о}}$ , где  $m_{\text{о}}$  – общая масса двух фаз, которая для закрытой системы равна общей массе составляющих систему компонентов ( $m_{\text{А}} + m_{\text{В}} = m_{\text{о}}$ ).

**?** Поясните, какая из диаграмм (изобарическая или изотермическая) типа «жидкость – пар» двухкомпонентной системы позволяет судить о свойствах жидкого раствора.

## Лекция 14

# ТЕМА: ЭЛЕКТРОХИМИЯ. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

### § 56. Введение в электрохимию

Электрохимия – это раздел физической химии, который изучает законы взаимного превращения химической и электрической форм энергии (взаимосвязь химических и электрических явлений) и системы, где эти превращения совершаются. Электрохимия изучает также физико-химические свойства ионных проводников и процессы, протекающие на границе раздела фаз, способных обмениваться заряженными частицами (электронами и ионами).

Электрохимия рассматривает теорию растворов электролитов, электрическую проводимость растворов электролитов, термодинамику электрохимических процессов (т. е. общие условия равновесия на заряженных границах раздела фаз), электродвижущие силы и электродные потенциалы, а также закономерности их протекания во времени.

Электрохимические системы и явления могут изучаться как в равновесных условиях, т. е. при протекании бесконечно малого тока, так и в неравновесных условиях, когда исследуют кинетику электрохимических процессов или реакций.

Электрохимия как самостоятельная наука возникла на рубеже XVIII и XIX веков, когда появились труды Л. Гальвани, А. Вольта, В. В. Петрова и др. Одними из самых первых и важнейших ее открытий можно считать:

- создание в 1799 г. физиком А. Вольтом первого химического источника электрической энергии;
  - открытие в 1834 г. М. Фарадеем законов электролиза;
  - создание в 1887 г. С. Аррениусом теории электролитической диссоциации;
  - разработка в 1890 г. Нернстом теории возникновения электродного потенциала
- и другие.

Законы электрохимии лежат в основе таких технологических процессов, как электролиз (гальваническое производство) и электросинтез, используются при создании и производстве гальванотехники, то-

плавных элементов и других химических источников тока. Электрохимия имеет большое значение для понимания механизма и кинетики электрохимической коррозии и выбора мер борьбы с коррозией металлов в электролитах. В науке и технике широко применяются электрохимические методы исследования и анализа: полярография, кондуктометрия, потенциометрия и др. Новая отрасль техники – хемотроника – занимается созданием электрохимических преобразователей информации.

### § 57. Общая характеристика проводников. Электролиты

Проводниками называют вещества, в которых при наложении внешнего электрического поля наблюдается направленное движение заряженных частиц (ионов, электронов), т. е. возникает электрический ток. Различают проводники I и II рода.

Проводники I рода – это жидкие или твердые вещества, которые проводят электрический ток благодаря движению электронов. Это проводники с электронным типом проводимости.

Пример: твердые и жидкие металлы (или сплавы), некоторые соли ( $ZnS$ ,  $PbS$ ), оксиды металлов, некоторые неметаллы (графит).

Проводники II рода – это вещества, которые проводят электрический ток благодаря движению или переносу ионов (катионов и анионов). Это проводники с ионным типом проводимости, или электролиты. Прохождение тока через электролиты, обусловленное движением ионов к соответствующему электроду, сопровождается электрохимическими реакциями на электродах в местах входа и выхода тока (реакции с участием переносчиков заряда – ионов).

Пример: растворы солей, кислот и оснований в воде и других растворителях, расплавленные соли и некоторые твердые соли.

Таким образом, **электролитами называют вещества, растворы или расплавы которых проводят электрический ток благодаря присутствию в них ионов (образующихся в процессе диссоциации).**

Приведенное деление веществ на проводники I и II рода достаточно условно, т. к. многие из них обладают смешанным типом проводимости ( $\beta$ -модификация  $Ag_2S$ ,  $ZnO$ ,  $Cu_2O$  и др.).

## § 58. Отличительные свойства растворов электролитов

При сравнении свойств растворов электролитов со свойствами растворов, не содержащих ионов (растворы неэлектролитов), можно отметить следующее.

- Растворы электролитов проявляют отрицательные (или резко отрицательные) отклонения от идеальности. Это связано с сильным взаимодействием ионов электролита с молекулами растворителя (процесс сольватации).

- Энергия взаимодействия между заряженными частицами, например ионами в растворе, сильнее, чем между незаряженными, т. е. молекулами.

Как известно, для заряженных частиц энергия межмолекулярного или кулоновского взаимодействия  $U_{\text{кулон.}}$  обратно пропорциональна расстоянию  $r$  между ионами:  $U_{\text{кулон.}} \sim \frac{1}{r}$ , а для нейтральных частиц или молекул энергия межмолекулярного взаимодействия  $U_{\text{межмолек.}} \sim \frac{1}{r^6}$ . Из этого следует, что при одинаковом расстоянии ( $r = \text{const}$ ) между ионами или молекулами  $U_{\text{кулон.}} \gg U_{\text{межмолек.}}$ . Очевидно также, что с увеличением  $r$  энергия  $U_{\text{кулон.}}$  убывает гораздо медленнее.

- Для характеристики энергетического состояния вещества (компонента) с незаряженными частицами используется химический потенциал  $\mu_i$ , а для вещества, содержащего заряженные частицы (ионы, электроны), используют величину электрохимического потенциала  $\mu_i^{\text{э/х}}$ , который для  $i$ -го вида заряженных частиц равен

$$\mu_i^{\text{э/х}} = \mu_i + z_i F \Psi,$$

т. е. включает в себя химическую составляющую  $\mu_i$  и электрическую составляющую  $z_i F \Psi$  электрохимического потенциала.

- Присутствие ионов в растворе существенно увеличивает общее количество частиц в нем (молекул, ионов, их ассоциатов), и это существенно влияет на **коллигативные** свойства раствора (свойства, зависящие от общего количества различных частиц). В результате в растворе электролита мы наблюдаем повышение

температуры кипения ( $\Delta T_{\text{кип.}}$ ) и понижение температуры замерзания ( $\Delta T_{\text{зам.}}$ ) по сравнению с чистым растворителем. Причем эти изменения будут гораздо больше, чем для растворов неэлектролитов той же концентрации.

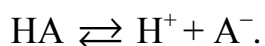
### § 59. Теория электролитической диссоциации Аррениуса и ее недостатки

Процесс распада молекул растворенного вещества на ионы называется **электролитической диссоциацией**.

Первой количественной теорией растворов электролитов явилась теория электролитической диссоциации С. Аррениуса (1883–1887 гг.), которая включала в себя следующие основные положения:

- молекулы кислот, оснований и солей при растворении распадаются на противоположно заряженные ионы;
- процесс диссоциации обратим (происходит и обратный процесс, т. е. ассоциация ионов в молекулы);
- равновесие между молекулами и ионами подчиняется закону действующих масс;
- отсутствует взаимодействие между частицами растворенного вещества и молекулами растворителя;
- в состоянии равновесия долю молекул, распавшихся на ионы, характеризует степень электролитической диссоциации электролита  $\alpha$ .

Согласно теории, реакцию диссоциации электролита НА в общем виде можно представить как



По мере развития физической химии и электрохимии в частности стали понятны недостатки теории. К ним можно отнести то, что теория, например, не объясняет причин диссоциации, и во многом потому, что не учитывает взаимодействия между различными частицами. Например, она не учитывает сольватацию, т. е. роль растворителя в процессе диссоциации. Теория не объясняет поведение концентрированных растворов слабых электролитов и особенности поведения растворов сильных электролитов (для последних закон действующих масс не применим, т. к. в них нет равновесия между ионами и недиссоциировавшими в растворе молекулами).

Таким образом, количественные выводы этой теории, основанные главным образом на приложении закона действующих масс к реакциям диссоциации, оказались применимы только к разбавленным рас-

творам слабых электролитов с низкой степенью диссоциации (когда взаимодействием между ионами в растворе можно пренебречь).

Несмотря на это, теория Аррениуса явилась очень значимым явлением в науке и позволила объяснить целый ряд опытных фактов: различие в поведении растворов электролитов и неэлектролитов, независимость теплоты нейтрализации сильных кислот сильными основаниями от их природы и др. Теория позволила дать научное определение понятиям «кислота», «основание», «буферная емкость», объяснить гидролиз солей, ступенчатую диссоциацию и т. д., послужив при этом основой для создания современных теорий растворов электролитов. Среди последних протонная теория Брендстеда, теория кислот и оснований Льюиса, теория сильных электролитов Дебая и Гюккеля и др.

### **§ 60. Степень диссоциации. Сильные и слабые электролиты**

Способность вещества к диссоциации, или сила электролита, характеризуется степенью диссоциации. Степень диссоциации  $\alpha$  – это отношение количества распавшихся на ионы молекул к общему числу растворенных молекул:

$$\alpha = \frac{\Delta n}{n_0} \quad \text{или} \quad \alpha = \frac{\Delta c}{c_0}, \quad (1)$$

где  $\Delta n$  и  $\Delta c$  – число и концентрация распавшихся на ионы молекул, а  $n_0$  и  $c_0$  – начальное число молекул в растворе и начальная концентрация электролита.

В соответствии с величиной  $\alpha$  электролиты делятся на сильные, которые полностью распадаются на ионы и для них  $\alpha \approx 1$ , и слабые, которые распадаются на ионы частично и для них  $\alpha \ll 1$ .

В водных растворах сильными являются многие неорганические кислоты (HCl, HNO<sub>3</sub> и др.), основания (NaOH, KOH и др.), большинство солей (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl и др.). К слабым относятся некоторые неорганические кислоты (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> и др.), основания (NH<sub>3</sub>) и большинство органических кислот (CH<sub>3</sub>COOH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH и др.), фенолы (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> – гидрохинон и др.), амины (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> – анилин и др.).

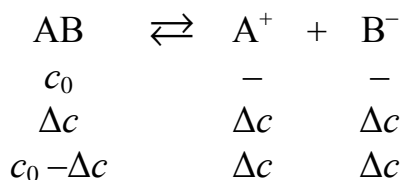
Следует иметь в виду, что деление электролитов на сильные и слабые условно, т. к. величина  $\alpha$  зависит от многих факторов, и прежде всего от природы растворителя, концентрации электролита, температуры, присутствия других веществ в растворе. Например, одно и то

же вещество в одном растворителе может быть сильным электролитом, а в другом – почти не диссоциировать.

Установлено, что чем выше полярность растворителя (величина диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ ), чем больше  $T$  и ниже концентрация раствора  $c$ , тем больше степень диссоциации  $\alpha$ .

### § 61. Слабые электролиты. Константа диссоциации. Закон разведения Оствальда

Слабые электролиты диссоциируют на ионы не полностью, и в растворе существует равновесие между ионами и непродиссоциировавшими молекулами. Рассмотрим слабый электролит НА, в котором  $\nu_+ = 1$  и  $\nu_- = 1$ . Запишем процесс его диссоциации и подпишем под каждым участником концентрацию или ее изменение в процессе диссоциации:



где  $c_0$  – начальная концентрация электролита в растворе;  $\Delta c$  – изменение его концентрации в результате диссоциации (равновесная концентрация каждого из образовавшихся ионов);  $(c_0 - \Delta c)$  – равновесная концентрация электролита в растворе.

Учитывая выражение для степени диссоциации (1), можно записать, что величина

$$\Delta c = \alpha c_0. \quad (2)$$

Запишем выражение для концентрационной константы химического равновесия  $K_c$  реакции диссоциации в соответствии с законом действующих масс:

$$K_c = \frac{c_{\text{A}^+} c_{\text{B}^-}}{c_{\text{AB}}}.$$

Учитывая, что  $c_{\text{A}^+} = \alpha c_0$  и  $c_{\text{B}^-} = \alpha c_0$ , а  $c_{\text{AB}} = c_0(1-\alpha)$ , получаем уравнение

$$K_c = \frac{(\alpha c_0)^2}{c_0 - \alpha c_0} = \frac{c_0 \alpha^2}{1 - \alpha}.$$



Концентрационную константу химического равновесия  $K_c$  реакции диссоциации слабого электролита называют **константой диссоциации  $K_{\text{дис.}}$** . Следовательно, имеем

$$K_{\text{дис.}} = \frac{c_0 \alpha^2}{1 - \alpha}. \quad (3)$$

Уравнение (3) представляет закон разведения Оствальда и применяется к разбавленным растворам слабых электролитов, диссоциирующих по указанной выше схеме. Как и любая константа химического равновесия,  $K_{\text{дис.}}$  электролита **не должна зависеть от концентрации, а только от природы растворителя и температуры.**

Зная табличное значение  $K_{\text{дис.}}$  и заданную  $c_0$ , можно рассчитать степень диссоциации  $\alpha$  электролита, преобразовав (3) к виду квадратного уравнения:  $c_0 \alpha^2 - K_{\text{дис.}} \alpha - K_{\text{дис.}} = 0$ .

Для очень слабых электролитов (у которых  $K_{\text{дис.}} \sim 10^{-5}$  и менее), уравнение (3) можно упростить к виду:

$$K_{\text{дис.}} \approx c_0 \alpha^2 \quad \text{или} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дис.}}}{c_0}}. \quad (4)$$

Из (4) видно, что с увеличением концентрации  $c_0$  степень диссоциации электролита  $\alpha$  уменьшается (например, при  $\uparrow c_0$  в 100 раз,  $\alpha \downarrow$  в 10 раз).

Следует отметить, что **степень диссоциации  $\alpha$  характеризует состояние электролита в растворе только данной концентрации и меняется с ее изменением.**

Зависимость  $K_{\text{дис.}}$  от температуры выражается уравнением изобары Вант-Гоффа, которое для процесса диссоциации будет иметь вид

$$\frac{d \ln K_{\text{дис.}}}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{дис.}}^{\circ}}{RT^2}. \quad (5)$$

Поскольку процесс диссоциации эндотермический ( $\Delta H_{\text{дис.}} > 0$ ), то с ростом  $T$  величина  $K_{\text{дис.}}$  будет возрастать.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что на практике не всегда сохраняется независимость концентрационной константы диссоциации  $K_{\text{дис.,c}}$  от концентрации, как, например, в концентрированных растворах слабых электролитов. В таких растворах необходимо учитывать отклонение раствора от идеальности, т. е. возможность существования различного рода взаимодействий: как меж-ионных, так и между ионами электролита и молекулами растворителя.

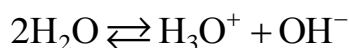
Это значит, что при описании поведения таких растворов для каждого вещества (иона) следует использовать его реальную концентрацию, т. е. активность  $a_i = \gamma_i c_i$ , а равновесие диссоциации характеризовать не концентрационной константой  $K_{\text{дис.},c}$ , а более строгой термодинамической константой  $K_{\text{дис.},a}$  (где  $K_{\text{дис.},a} = K_{\text{дис.},c} \cdot K_\gamma$ ).

## § 62. Ионное произведение воды

Вода – это широко используемый растворитель. При вычислении термодинамических характеристик водных растворов или изучении их свойств необходимо помнить, что  $\text{H}_2\text{O}$  является слабым электролитом, и процесс ее диссоциации можно представить в виде



или через образование ионов гидроксония и гидроксила:



В соответствии с законом действующих масс это равновесие характеризуется константой химического равновесия или константой диссоциации:

$$K_{\text{дис.},a} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (6)$$

а для разбавленных растворов или чистой воды

$$K_{\text{дис.},c} = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (7)$$

Так как степень диссоциации воды очень мала, то активность  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  или концентрацию  $c_{\text{H}_2\text{O}}$  непродиссоциировавших молекул можно считать постоянными (принять равными const) и включить в величину  $K_{\text{дис.}}$ . Полученные после таких рассуждений выражения

$$(a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}) \quad \text{или} \quad (c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-})$$

назвали **ионным произведением воды** и обозначили  $K_w$ .

Следовательно, имеем

$$K_w = a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} \quad \text{или} \quad K_w = c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-}, \quad (8)$$

а с учетом (6) и (7)

$$K_w = K_{\text{дис.},a} a_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{или} \quad K_w = K_{\text{дис.},c} c_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (9)$$

Установлено, что при 298 К величина  $K_w = 10^{-14}$  и, как любая  $K_{\text{дис.}}$ , с ростом температуры величина  $K_w$  увеличивается. Как видно из уравнения диссоциации воды, равновесные концентрации ионов в воде будут одинаковы, и поэтому

$$a_{\text{H}^+} = a_{\text{OH}^-} = 10^{-7} \text{ или } c_{\text{H}^+} = c_{\text{OH}^-} = 10^{-7}.$$

На практике пользуются величиной показателя степени у  $K_w$  (в переводе с немецкого «potenz» – степень) с обратным знаком, которую обозначают как

$$pK_w = -\lg K_w = -\lg(a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}) = -\lg a_{\text{H}^+} - \lg a_{\text{OH}^-}.$$

Аналогично имеем

$$-\lg a_{\text{H}^+} = p\text{H} \text{ и } -\lg a_{\text{OH}^-} = p\text{OH},$$

поэтому

$$p\text{H} + p\text{OH} = 14.$$

Окончательно можно записать:

$$pK_w = p\text{H} + p\text{OH} = 14. \quad (10)$$

Очевидно, что в нейтральной среде  $a_{\text{H}^+} = a_{\text{OH}^-}$  или  $c_{\text{H}^+} = c_{\text{OH}^-}$ , поэтому получаем известное для этой среды условие

$$p\text{H} = p\text{OH} = 7. \quad (11)$$

② Получите выражение для константы диссоциации  $K_{\text{дис.}}$  слабого электролита типа  $A_2B$  с начальной молярной концентрацией  $C_0$  и степенью диссоциации  $\alpha$ . Объясните, может ли с ростом температуры величина  $K_{\text{дис.}}$  слабого электролита уменьшаться.

## Лекция 15

# ТЕМА: ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

### § 63. Сильные электролиты. Общее представление о теории сильных электролитов

В растворах сильных электролитов нет молекул, т. к. происходит их полная диссоциация на ионы. В таких растворах нет смысла говорить о равновесии между ионами и молекулами, а это значит, что и закон действующих масс здесь не применим. Полная диссоциация находит свое отражение в записи уравнения диссоциации, в котором мы ставим знаки « $\rightleftharpoons$ » или « $\rightarrow$ », например,



**Электростатическая теория сильных электролитов** была предложена Дебаем и Гюккелем в 1923 г. В ее основе лежат следующие положения:

- ионы электролита взаимодействуют друг с другом и силы имеют электростатический характер (это утверждение объясняет отличие растворов сильных электролитов от идеальных);
- растворитель влияет на взаимодействие ионов (это влияние определяется величиной диэлектрической проницаемости растворителя);
- взаимодействие иона (в теории он называется **центральным**) с окружающими его ионами электролита равноценно его взаимодействию с воображаемой **ионной атмосферой** (состоящей из ионов противоположного знака);
- размерами центрального иона можно пренебречь и считать его точечным зарядом.

Главным в теории является использование понятия об ионной атмосфере. В растворах сильных электролитов существует сильное взаимодействие как между ионами электролита, так и между ионами электролита и молекулами растворителя. В результате электростатического взаимодействия вокруг каждого иона одного знака возникает ионная атмосфера из ионов преимущественно противоположного знака (при этом каждый из ионов является, в свою очередь, гидратированным). Ввиду того, что электролит в целом незаряжен, суммарный заряд ионной атмосферы всегда равен и противоположен по знаку за-

ряду центрального иона. При этом центральный ион, окруженный одной ионной атмосферой, входит в состав другой ионной атмосферы какого-либо противоположного по знаку иона.

В целом, ионная атмосфера не есть нечто застывшее: между ней и раствором постоянно происходит обмен ионами. При этом ионная атмосфера, имея противоположный центральному иону знак, тормозит его движение к соответствующему электроду.

Существование таких сложных ассоциатов приводит к тому, что количество ионов в растворе кажется меньшим, чем должно было бы быть на самом деле. Поэтому для сильного электролита можно встретить такое понятие, как «кажущаяся степень диссоциации», которая всегда меньше 100%.

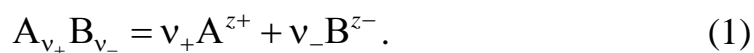
Указанные и некоторые другие процессы приводят к существенным отклонениям растворов сильных электролитов от идеальности и к необходимости использовать не заданную (аналитическую) концентрацию электролита  $c$  или  $m$ , а действующую или реальную – т. е. активность  $a$ .

#### § 64. Активность и средняя ионная активность сильного электролита

Понятие «активность» введено Льюисом для описания реальных систем. Ее величина учитывает все причины, вызывающие отклонения раствора от идеальности.

**Активность – это величина, подстановка которой вместо концентрации в термодинамические уравнения, действительные для идеальных систем, делает их применимыми к реальным.**

Обозначим  $a$  активность сильного электролита в растворе, если не учитывать его диссоциацию на ионы (как если бы он находился в виде молекул). Но сильный электролит диссоциирует полностью по схеме



Очевидно, что в нем есть катионы с моляльной концентрацией  $m_+$  и активностью  $a_+$ , и анионы с моляльной концентрацией  $m_-$  и активностью  $a_-$ . Но активность отдельного вида ионов экспериментально определить невозможно, поэтому вводят понятие «средняя ионная активность»  $a_{\pm}$ , которая численно не равна активности электролита  $a$ .

В растворах сильных электролитов принимают, что

$$a_+ = a_- = a_{\pm}, \quad (2)$$

и, таким образом, усредняют поведение катионов и анионов.

Средняя ионная активность является средним геометрическим из активностей катиона  $a_+$  и аниона  $a_-$

$$a_{\pm} = (a_+^{v_+} a_-^{v_-})^{\frac{1}{v_+ + v_-}}. \quad (3)$$

Очевидно, что средняя ионная активность может быть также выражена либо через среднюю ионную молярность

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm, c} c_{\pm},$$

либо через среднюю ионную моляльность

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm, m} m_{\pm}, \quad (4)$$

где  $\gamma_{\pm}$  – это средний ионный коэффициент активности (понятно, что значения  $\gamma_{\pm, c}$  и  $\gamma_{\pm, m}$  в этих формулах будут численно отличаться).

Аналогично формуле (3) можно выразить среднюю ионную моляльность  $m_{\pm}$  электролита:

$$m_{\pm} = (m_+^{v_+} m_-^{v_-})^{\frac{1}{v_+ + v_-}}, \quad (5)$$

а также средний ионный коэффициент активности

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-})^{\frac{1}{v_+ + v_-}}. \quad (6)$$

При полной диссоциации сильного электролита из уравнения (1) следует, что

$$m_+ = v_+ m, \quad (7)$$

$$m_- = v_- m. \quad (8)$$

Если уравнения (7) и (8) подставить в (5), то получим

$$m_{\pm} = v_{\pm} m, \quad (9)$$

где  $v_{\pm}$  – средний ионный стехиометрический коэффициент, который рассчитывается как и все средние ионные параметры:

$$v_{\pm} = (v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{\frac{1}{v_+ + v_-}}. \quad (10)$$

Подстановка (9) в уравнение (4) позволяет рассчитывать значение  $a_{\pm}$ , если известна молярность раствора  $m$ :

$$a_{\pm} = m v_{\pm} \gamma_{\pm}. \quad (11)$$

Наконец, связь между активностью электролита  $a$  и активностями ионов выражается уравнением

$$a = a_+^{v_+} a_-^{v_-}. \quad (12)$$

Учитывая (3), перепишем (12):

$$a = a_{\pm}^{(v_+ + v_-)} \quad \text{или} \quad a = a_{\pm}^{\nu}, \quad (13)$$

где  $\nu = \nu_+ + \nu_-$ .

Величину  $a$  легко определить экспериментально различными методами и, зная  $a$ , можно рассчитать  $a_{\pm}$  или наоборот. Например, для раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , имеющего  $p\text{H} = 2$ , величина  $a_{\pm} = 0,01$  ( $p\text{H} = -\lg a_{\text{H}^+}$  или  $p\text{H} = -\lg a_{\pm}$ ). Следовательно,  $a = a_{\pm}^{(2+1)} = 0,01^3 = 0,000001$ .

Заметим, что величины активности  $a$  и средней ионной активности  $a_{\pm}$  являются безразмерными, моляльность  $m$  (или  $m_{\pm}$ ) имеет размерность моль на килограмм растворителя (моль/(кг  $\text{H}_2\text{O}$ )), а размерность  $\gamma_{\pm}$  вытекает из отношения  $\frac{a_{\pm}}{m_{\pm}}$  (или  $\frac{a_{\pm}}{c_{\pm}}$ ).

## § 65. Ионная сила раствора сильного электролита. Правило ионной силы

Интенсивность взаимодействия между ионами в растворе будет зависеть как от количества ионов и их концентрации, так и от величины их заряда. Для учета суммарного взаимодействия всех типов ионов, имеющих в растворе, введено понятие ионной силы.

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (1)$$

(или ее можно выразить через молярные концентрации ионов  $c_i$ :

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2).$$

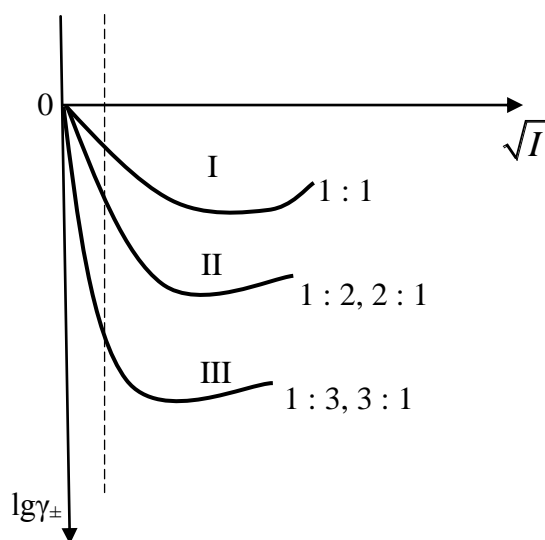
**Ионная сила  $I$  – это величина, которая учитывает все виды межионного взаимодействия в растворах сильных электролитов.**

Величина  $m_i$  – это моляльность  $i$ -го вида иона (см. уравнения (7) и (8)), а  $z_i$  – заряд  $i$ -го вида иона. Например, ионная сила раствора  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  с моляльностью  $m = 0,01$  моль/(кг  $\text{H}_2\text{O}$ ) может быть рассчитана следующим образом:

$$I = \frac{1}{2}(m_{\text{Al}^{3+}} \cdot 3^2 + m_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot 2^2) = \frac{1}{2}(2m \cdot 3^2 + 3m \cdot 2^2) = \\ = \frac{1}{2}(2 \cdot 0,01 \cdot 3^2 + 3 \cdot 0,01 \cdot 2^2) = 0,15.$$

Очевидно, что при добавлении к данному раствору других электролитов взаимодействие будет усиливаться, т. е. ионная сила возрастать. Но интенсивность взаимодействия определяет отклонение от идеальности, поэтому с увеличением ионной силы должно увеличиваться и отклонение от идеальности, причем тем больше, чем больше  $m_i$  и  $z_i$ .

Льюис и Рендал экспериментально установили характер зависимости, которая существует между характеристикой отклонения от идеального раствора  $\gamma_{\pm}$  и моляльностью раствора  $m$  (или его ионной силой  $I$ ). На основании экспериментальных данных они построили график зависимости в следующих координатах (рисунок):



Зависимость среднего ионного коэффициента активности от ионной силы раствора, представленная в координатах  $\lg \gamma_{\pm} = \lg \gamma_{\pm}(\sqrt{I})$ , для электролитов различного валентного типа (или отношения  $z_+ : z_-$ ).

Кривая I — для электролитов типа 1 : 1,  
кривая II — для электролитов типа 1 : 2 или 2 : 1,  
кривая III — для электролитов типа 1 : 3 или 3 : 1 и т. п.)

Как видно из графика, каждому валентному типу электролита соответствует своя кривая (валентный тип характеризуется отношением зарядов ионов  $z_+ : z_-$  в электролите). Причем для электролита данного ва-



лентного типа независимо от природы его ионов все точки укладываются на одну кривую: например кривая I характеризует зависимость и для KCl, и для NaNO<sub>3</sub>, и для KNO<sub>3</sub> и т. п. (Аналогично и для других электролитов). Очевидно, что значение  $\lg \gamma_{\pm} = 0$  соответствует на графике идеальному раствору, или бесконечно разбавленному раствору с  $I \approx 0$ , для которого  $\gamma_{\pm} = 1$ .

Как следует из представленных на рисунке зависимостей, чем больше заряд ионов (выше валентный тип), тем больше отклонение от идеальности (величины  $\gamma_{\pm}$  от 1), т. е. сильнее взаимодействие. Например, для одного и того же значения  $\sqrt{I}$  имеем

$$(\gamma_{\pm})_{1:1} > (\gamma_{\pm})_{1:2, 2:1} > (\gamma_{\pm})_{1:3, 3:1} \text{ и т. п.}$$

На основании полученных экспериментальных данных Льюис и Рендал сформулировали **правило ионной силы**:

**в разбавленных растворах сильных электролитов средний ионный коэффициент активности зависит только от ионной силы и не зависит от природы и концентрации отдельных ионов.**

Это значит, что если разные по составу (природе ионов) растворы имеют одинаковую ионную силу ( $I = \text{const}$ ), то и величина  $\gamma_{\pm}$  иона данного электролита в этих растворах будет одинакова.

Присутствие минимума на кривых объясняется тем, что сначала с увеличением концентрации увеличивается количество ионов, растет плотность ионных атмосфер и, следовательно, электростатическое взаимодействие усиливается. В итоге растет отклонение от идеальности ( $\gamma_{\pm}$  уменьшается, становясь меньше 1, а абсолютное значение его логарифма  $|\lg \gamma_{\pm}|$  увеличивается, см. рисунок).

При больших концентрациях электролита (большей ионной силе) количество ионов увеличивается настолько, что начинает проявляться их взаимное отталкивание, в результате чего уменьшается плотность ионных атмосфер и уменьшается отклонение от идеальности ( $\gamma_{\pm}$  растет, приближаясь к 1).

В достаточно концентрированных растворах на характер зависимости начинает влиять и природа ионов, что отражается на графике «разветвлением» кривых при более высоких концентрациях.

## § 66. Предельный закон Дебая – Гюккеля

Изучая область предельно разбавленных растворов (см. на рисунке область до штрихпунктирной линии), Дебай и Гюккель установили,

что зависимость  $\lg \gamma_{\pm} = \lg \gamma_{\pm}(\sqrt{I})$  в этой области является прямолинейной и описывается уравнением вида

$$\lg \gamma_{\pm} = -A / z_+ z_- / \sqrt{I}. \quad (1)$$

Уравнение (1) получено для предельно разбавленных растворов и носит название **предельного закона Дебая – Гюккеля**. (Закон справедлив для растворов с ионной силой  $I < 0,01$  или моляльностью  $m < 0,01$ ).

Это уравнение теоретически обосновывает правило ионной силы, т. к. подтверждает, что при  $I = \text{const}$  величина  $\gamma_{\pm}$  для ионов электролита данного валентного типа одинакова и не зависит от природы электролита.

Закон позволяет проводить точные вычисления среднего ионного коэффициента активности с учетом ионной силы раствора.

Коэффициент  $A$  в уравнении (1) зависит от природы растворителя (величины его диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ ) и температуры  $T$ . Для водных растворов при 298 К коэффициент  $A = 0,509$ . Очевидно, что наклон прямых в области предельно разбавленных растворов определяется величиной углового коэффициента  $b = -0,509 |z_+ \cdot z_-|$  (см. уравнение прямой  $y = bx$ ) и равен тангенсу угла наклона.

Как следует из уравнения (1), чем выше валентный тип, т. е. выше заряды ионов, тем круче наклон и тем сильнее отклонение от идеальности. При этом природа ионов для электролитов одного валентного типа не влияет на величину  $\gamma_{\pm}$  (в предельно разбавленных растворах!). Например, в растворах  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{CaCl}_2$  величина  $\gamma_{\pm}$  для каждого иона определяется только величиной  $I$  и не зависит от их природы, т. к. для обоих электролитов  $|z_+ \cdot z_-| = 2$ .

## **§ 67. Электрическая проводимость растворов электролитов. Удельная электрическая проводимость**

Электрическая проводимость – это способность системы проводить электрический ток при наложении на нее внешнего электрического поля. Проводимость растворов электролитов обусловлена присутствием в них ионов, образовавшихся в процессе диссоциации. Различают два типа электрической проводимости электролитов: удельную  $\kappa$  и эквивалентную  $\lambda$ .

Удельная электрическая проводимость – это величина, обратная удельному сопротивлению  $\rho$  любого проводника:

$$\kappa = \frac{1}{\rho}, \text{ См/м (или Ом}^{-1}\text{ м}^{-1}\text{)}. \quad (1)$$

(Размерность «См» означает «сименс», т. е. единицу измерения электропроводности).

Электропроводность растворов электролитов можно рассчитать по сопротивлению раствора  $R$ , которое измеряют в электролитической ячейке. Как известно из физики,

$$R = \rho \frac{l}{S}. \quad (2)$$

Учитывая (1) и (2), можно выразить  $\kappa$ :

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S}. \quad (3)$$

В уравнении (2) или (3) величина  $l$  – это расстояние между электродами в ячейке, м; а  $S$  – площадь каждого электрода, м<sup>2</sup>.

Воспользуемся законом Ома, из которого выразим сопротивление раствора  $R = \frac{U}{I}$ . (4)

Подставим (4) в (3) и окончательно получим

$$\kappa = \frac{I}{U} \cdot \frac{l}{S}. \quad (5)$$

Из уравнения (5) следует физический смысл удельной электропроводности:

$\kappa$  – численно равна силе тока, который протекает в растворе между электродами с площадью каждого 1 м<sup>2</sup>, находящимися на расстоянии 1 м при разности потенциалов (напряжении на электродах) 1 В ( $\kappa = I$ , если  $U = 1$ ,  $l = 1$ ,  $S = 1$ ).

Другими словами,  $\kappa$  – это электрическая проводимость 1 м<sup>3</sup> (1 см<sup>3</sup>) раствора при условии, что напряженность поля  $H = 1$  В/м (величина  $H = \frac{U}{l}$ ).

Поскольку сила тока  $I$  – это заряд  $q$ , который переносится за 1 с через поперечное сечение 1 м<sup>2</sup>, то  $\kappa$  будет зависеть от величины переносимого заряда. Очевидно, что этот заряд будет складываться из зарядов, переносимых катионами и анионами электролита, т. е.

$$q = q_+ + q_-,$$

следовательно, и электропроводность электролита будет равна сумме электропроводностей ионов:

$$\kappa = \kappa_+ + \kappa_- . \quad (6)$$

Например, в водном растворе сильного электролита KCl удельная электропроводность раствора  $\kappa_{\text{р-ра}}$  будет складываться из электропроводностей всех ионов:

$$\kappa_{\text{р-ра}} = \kappa(\text{K}^+) + \kappa(\text{Cl}^-) + \kappa(\text{H}^+) + \kappa(\text{OH}^-).$$

Но поскольку вода является слабым электролитом, т. е. ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  намного меньше, чем ионов хорошо растворимого сильного электролита, то в данном случае  $\kappa_{\text{р-ра}}$  будет равна  $\kappa_{(\text{KCl})}$ .

Напротив, для раствора слабого электролита или труднорастворимого соединения такие приближения некорректны: значения электропроводностей ионов электролита и воды сопоставимы.

В общем случае величина  $\kappa$  зависит от многих факторов, главными из которых являются природа ионов электролита и их концентрация.

### § 68. Эквивалентная электрическая проводимость

Эквивалентная электропроводность  $\lambda$  характеризует электропроводность такого объема раствора, в котором содержится 1 моль экв растворенного вещества.

Заметим, что этот объем может быть различным в зависимости от концентрации раствора.

Пусть нам известна молярная концентрация эквивалента  $c_{\text{н}}$ , которая имеет размерность молей эквивалентов на метр кубический ((моль экв)/м<sup>3</sup>). Очевидно, чтобы рассчитать  $\lambda$ , надо электропроводность 1 м<sup>3</sup> раствора, т. е. величину  $\kappa$ , разделить на число молей эквивалентов в нем, т. е.  $c_{\text{н}}$ :

$$\lambda = \frac{\kappa}{c_{\text{н}}} . \quad (7)$$

В формуле (7) все величины имеют размерности в системе СИ:  $\kappa$  измеряется в сименсах на метр (См/м),  $c_{\text{н}}$  – в молях эквивалентов на метр кубический ((моль экв)/м<sup>3</sup>). Поэтому размерность  $\lambda$  – сименс-метр квадратный на моли эквивалентов ((См·м<sup>2</sup>)/моль экв).

Величина  $\frac{1}{c_{\text{н}}}$  показывает объем, в котором содержится 1 моль экв вещества (м<sup>3</sup>/(моль экв)), и называется **разведением** (разбавлением) **раствора  $\varphi$** :

$$\varphi = \frac{1}{c_{\text{н}}} , \text{ м}^3/(\text{моль экв}). \quad (8)$$

Значит, учитывая (8), можно переписать (7) в виде

$$\lambda = \varphi \cdot \kappa. \quad (9)$$

Уравнение (9) показывает электропроводность 1 моль экв, который содержится в  $\varphi$  м<sup>3</sup> раствора электролита.

Как известно, на практике пользуются величиной  $c_n$ , имеющей размерность молей эквивалентов на литр ((моль экв)/л). Чтобы использовать значение  $c_n$  с такой размерностью, необходимо в знаменателе ввести множитель  $10^3$  (т. к.  $1 \text{ м}^3 = 1000 \text{ дм}^3$ ), который позволит получить размерность величины ( $c_n \cdot 1000$ ) в системе СИ, т. е. в молях эквивалентов на метр кубический ((моль экв)/м<sup>3</sup>). Поэтому формула (7) запишется в виде

$$\lambda = \frac{\kappa}{c_n \cdot 1000}. \quad (10)$$

Уравнение (10) связывает между собой величины удельной и эквивалентной электропроводностей и часто используется для практических вычислений эквивалентной электропроводности по экспериментально измеренной величине  $\kappa$ . Если же в формуле (10) использовать молярную концентрацию с размерностью молей на литр (моль/л), то уравнение позволит получить величину молярной электрической проводимости электролита  $\lambda_m$ , размерность которой соответственно будет сименс-метр квадратный на моль ((См·м<sup>2</sup>)/моль).

② Подумайте, при какой молярной концентрации эквивалента раствора электролита (моль экв/л) его эквивалентная и удельная электропроводности будут численно равны. Используйте для ответа уравнение, связывающее удельную и эквивалентную электропроводности.

## Лекция 16

# ТЕМА: СКОРОСТЬ ДВИЖЕНИЯ ИОНОВ И ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ РАСТВОРОВ

### § 69. Зависимость скорости движения ионов от различных факторов

Как известно, скорость движения ионов определяет переносимый ими заряд за единицу времени, т. е. напрямую влияет на величину электропроводности электролита. Поэтому все факторы, влияющие на скорость, будут влиять и на удельную  $\kappa$ , и эквивалентную  $\lambda$  электрические проводимости.

Скорость движения ионов зависит:

– **от их количества**, т. е. концентрации: чем выше концентрация, тем ниже скорость. Это не относится к растворам слабых электролитов, в которых, из-за малой степени диссоциации, ионов немного и их скорость практически не зависит от концентрации;

– **величины заряда иона, его гидратного радиуса и вязкости среды**. Как следует из уравнения Стокса, скорость движения точечного заряда с зарядовым числом  $z_i$ :

$$v_i = \frac{z_i e}{6\pi r \eta}. \quad (1)$$

Из формулы видно, что с увеличением заряда  $z_i$  и уменьшением вязкости среды  $\eta$  скорость должна увеличиваться. Однако скорость ионов с разными зарядами может быть одинаковой из-за того, что многозарядные ионы сильнее гидратированы, и их движение поэтому более затруднено;

– **напряженности электрического поля**. В отсутствие поля движение ионов хаотично, а при наложении разности потенциалов их движение становится направленным в сторону одного из электродов. Пусть  $H$  – напряженность электрического поля, которая равна

$$H = \frac{E}{l}, \text{ В/м}, \quad (2)$$

где  $E$  – разность потенциалов (напряжение) между электродами (В), а  $l$  – расстояние между электродами в ячейке.

Обозначим  $v_i$  скорость дрейфа иона под действием электрического поля. Тогда

$$v_i = U_i H. \quad (3)$$

Величина  $U_i$  называется **абсолютной скоростью иона или его подвижностью**.  $U_i$  – это скорость иона при единичной напряженности электрического поля, а именно

$$U_i = v_i, \quad (4)$$

если  $H = 1$  В/м.

Абсолютная скорость  $U_i$  иона измеряется в метрах квадратных на вольт-секунду ( $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ ).

**Величина  $U_i$  зависит от природы иона и растворителя, температуры и концентрации раствора (для сильных электролитов) и не зависит от величины электрического поля.**

Рассмотрим подробнее влияние концентрации на абсолютную скорость ионов (подвижность). Очевидно, что в очень разбавленных растворах абсолютная скорость любого иона должна быть максимальной, т. е.

$$\text{при } c \rightarrow 0 \quad U_i \rightarrow U_{o,i}. \quad (5)$$

Величина  $U_{o,i}$  называется **предельной абсолютной скоростью движения ионов данного типа**. Отношение скорости иона при данной концентрации к предельной скорости называется **коэффициентом электропроводности  $f_i$**  данного  $i$ -го вида ионов:

$$f_i = \frac{U_i}{U_{o,i}}, \quad (6)$$

или электролита в целом  $f$ :

$$f = \frac{U}{U_o}, \quad (7)$$

если числитель и знаменатель в уравнении (7) являются суммой соответствующих скоростей катиона и аниона. Очевидно, что значение величины  $f$  всегда  $\leq 1$ .

Следует ожидать, что чем больше концентрация ионов, тем сильнее должно быть их взаимодействие, а следовательно, и меньше скорость. Рассмотрим, как это происходит в растворах слабых и сильных электролитов.

В растворах слабых электролитов, где число ионов невелико и ионные атмосферы отсутствуют, скорость ионов практически не меняется при увеличении концентрации электролита. Это значит, что для слабого электролита

$$U_i \approx U_{o,i}, \quad (8)$$

т. е. скорость ионов практически не зависит от концентрации и при всех концентрациях коэффициент электропроводности  $f \approx 1$ .

В растворах сильных электролитов увеличение концентрации приводит к увеличению плотности ионных атмосфер и, как следствие, к сильному торможению ионов. Поэтому в растворах сильных электролитов скорость ионов с ростом концентрации уменьшается. Это значит, что

$$U_i \ll U_{o,i}, \quad (9)$$

и для сильного электролита  $f < 1$ .

### **§ 70. Эффекты торможения ионов в растворах сильных электролитов**

В растворах сильных электролитов наличие ионных атмосфер и сольватных (гидратных) оболочек у ионов приводит к торможению ионов при их движении к соответствующему электроду под действием внешнего электрического поля. Это существенно сказывается на величине электрической проводимости электролита.

Существует два основных эффекта торможения: электрофоретический и релаксационный.

**Электрофоретический эффект** обусловлен наличием гидратных оболочек у ионов и заключается в том, что движение ионов к противоположным электродам тормозится из-за трения гидратных оболочек (силы трения между слоями растворителя). Очевидно, что с уменьшением размера гидратной оболочки скорость иона будет увеличиваться.

**Релаксационный эффект** обусловлен нарушением симметрии ионной атмосферы при движении центрального иона к соответствующему электроду. Возникающее смещение заряда в ионной атмосфере приводит к возникновению внутреннего диполя. Причем электрическое поле в нем направлено против внешнего, и это тормозит движение центрального иона. Для восстановления симметрии ионной атмосферы необходимо время, т. е. время релаксации. Чем больше время релаксации, тем больше тормозящее действие ионных атмосфер и меньше скорость ионов.

Как правило, оба эффекта торможения действуют одновременно.

Следует отметить, что в растворах слабых электролитов количество ионов невелико, гидратные оболочки не мешают их движению, а



ионные атмосферы отсутствуют, и поэтому указанных эффектов не наблюдается.

### § 71. Связь удельной электропроводности электролита со скоростью движения ионов

Вспомним, что удельная электропроводность электролита  $\kappa$  численно равна силе тока  $I$  (см. § 67, лекция 15), а  $I$  – это заряд  $q$ , переносимый за 1 с через площадь  $1 \text{ м}^2$ . Приняв это условие, можно считать, что  $\kappa = q$ , и для ее вычисления необходимо найти величину заряда, переносимого катионами и анионами, т. е.

$$\kappa = \kappa_+ + \kappa_- \quad \text{или} \quad q = q_+ + q_- . \quad (1)$$

Рассмотрим, как связана величина переносимого каждым видом ионов заряда  $q_+$  и  $q_-$  с абсолютной скоростью движения этих ионов  $U_+$  и  $U_-$ .

Для этого возьмем цилиндрическую стеклянную трубку с поперечным сечением  $1 \text{ м}^2$  и наполним ее раствором бинарного электролита с концентрацией  $c_n$  ((моль экв)/л) (рисунок). Пусть через раствор проходит электрический ток при напряженности его поля  $H = 1 \text{ В/м}$  (при этих условиях  $\kappa$  численно равна  $I$ ).

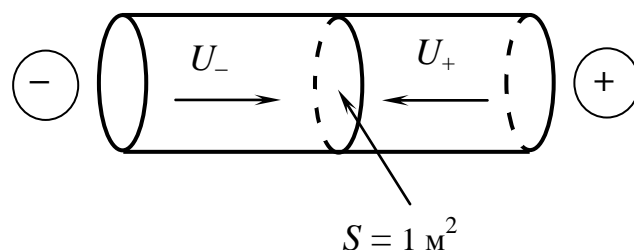


Иллюстрация переноса ионов в трубке при наложении внешнего электрического поля

Через сечение трубки  $1 \text{ м}^2$  в секунду пройдет столько катионов, сколько их содержится в столбе жидкости длиной  $U_+$ , м, т. е. в объеме  $V = U_+ S$  или  $U_+$ ,  $\text{м}^3$  (т. к.  $S = 1 \text{ м}^2$ ). Это количество ионов, с учетом степени диссоциации  $\alpha$  и коэффициента 1000 (для перевода концентрации из молей эквивалентов на литр в концентрацию, выраженную в молях эквивалентов на метр кубический), равно  $c_n \alpha 1000 U_+$  моль экв.

Аналогично рассуждая, получим, что в обратном направлении за то же время пройдет количество анионов, содержащееся в объеме  $U_-$ ,  $\text{м}^3$ , т. е.  $c_n \alpha 1000 U_-$  моль экв. Так как каждый эквивалент переносит

сит  $F$  кулонов электричества ( $F$  – число Фарадея, равное 96 485 Кл/(моль экв)), то катионы перенесут заряд  $q_+$ , равный  $c_n \alpha 1000 U_+ F$  Кл, а анионы перенесут в обратном направлении через то же сечение заряд  $q_-$ , равный  $c_n \alpha 1000 U_- F$  Кл.

Учитывая (1), можем записать

$$\alpha = c_n \alpha 1000 U_+ F + C_n 1000 \alpha U_- F. \quad (2)$$

Упростив (2), получим

$$\alpha = c_n \alpha 1000 F (U_+ + U_-) \quad (3)$$

или, после внесения под скобки  $F$ ,

$$\alpha = c_n \alpha 1000 (FU_+ + FU_-). \quad (4)$$

Величины в скобках уравнения (4) назвали подвижностями ионов или эквивалентными электропроводностями ионов:

$\lambda_+ = FU_+$  – подвижность, или эквивалентная электропроводность, катиона при данной концентрации;

$\lambda_- = FU_-$  – подвижность, или эквивалентная электропроводность, аниона при данной концентрации.

Уравнение (3) выражает зависимость удельной электропроводности от абсолютной скорости катионов и анионов, а уравнение (4) – от их подвижности. Как следует из последних уравнений,

**величина  $\lambda_i$  – это заряд в кулонах, который переносит 1 моль экв данного типа ионов через поперечное сечение  $1 \text{ м}^2$  за 1 с при напряженности поля  $H = 1 \text{ В/м}$ .**

С учетом введенной величины  $\lambda_i$  уравнение (4) можно переписать:

$$\alpha = c_n \alpha 1000 (\lambda_+ + \lambda_-). \quad (5)$$

Вспомним, что в растворах сильных электролитов необходимо учитывать тормозящее действие ионных атмосфер, т. е. использовать коэффициент электропроводности  $f$ . Поэтому, учитывая, что  $U_i = fU_{o,i}$ , уравнение (3) можно записать иначе:

$$\alpha = c_n \alpha 1000 F f (U_{o,+} + U_{o,-}), \quad (6)$$

где  $U_{o,i}$  – предельная абсолютная скорость движения данного вида иона (т. е. скорость в бесконечно разбавленном растворе при  $c \rightarrow 0$ ). Внесем, как и ранее, под скобки число Фарадея

$$\alpha = c_n \alpha 1000 f (FU_{o,+} + FU_{o,-}) \quad (7)$$

и, заменив выражения в скобках уравнения (7) на величины  $\lambda_{o,+}$  и  $\lambda_{o,-}$ , получим

$$\kappa = c_{\text{H}} \alpha 1000 f (\lambda_{\text{o,+}} + \lambda_{\text{o,-}}), \quad (8)$$

где  $\lambda_{\text{o,+}}$  и  $\lambda_{\text{o,-}}$  называют предельными подвижностями или предельными эквивалентными электропроводностями соответственно катиона и аниона ( $\lambda_{\text{o,+}} = F U_{\text{o,+}}$  и  $\lambda_{\text{o,-}} = F U_{\text{o,-}}$ ). Обе величины представляют подвижность ионов или их эквивалентную электропроводность в бесконечно разбавленном растворе при  $c \rightarrow 0$ .

## § 72. Закон Кольрауша

Запишем выражение, связывающее эквивалентную и удельную электропроводности (см. уравнение (10), § 68)

$$\lambda = \frac{\kappa}{c_{\text{H}} 1000}.$$

Подставим в последнее выражение значение  $\kappa$  из уравнения (8) предыдущего параграфа. После сокращений получим

$$\lambda = \alpha f (\lambda_{\text{o,+}} + \lambda_{\text{o,-}}). \quad (2)$$

Как и следовало ожидать из определения эквивалентной электропроводности, величина  $\lambda$  не зависит в явном виде от концентрации.

Уравнение (2) позволяет выразить: величину  $f$  для сильных электролитов (для которых  $\alpha = 1$ )

$$f = \frac{\lambda}{\lambda_{\text{o,+}} + \lambda_{\text{o,-}}} \quad (3)$$

и величину  $\alpha$  для слабых электролитов (для которых  $f = 1$ )

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\text{o,+}} + \lambda_{\text{o,-}}}. \quad (4)$$

Рассмотрим предельно разбавленные растворы (при  $c \rightarrow 0$ ). Для любых электролитов в этих растворах будем иметь  $f = 1$  и  $\alpha = 1$ . Поэтому, как следует из (2), эквивалентная электропроводность любого электролита в бесконечно разбавленном растворе будет равна

$$\lambda_{\text{o}} = \lambda_{\text{o,+}} + \lambda_{\text{o,-}}. \quad (5)$$

Это уравнение выражает **закон Кольрауша: эквивалентная электропроводность электролита в бесконечно разбавленном растворе равна сумме предельных подвижностей его ионов.**

Закон справедлив для всех электролитов и носит также название **закона независимого движения ионов**. Такое название обусловлено тем, что в предельно разбавленных растворах (при  $c \rightarrow 0$  и  $T = \text{const}$ ) ионы движутся независимо друг от друга с постоянной, присущей только данному виду ионов скоростью.

Если в уравнение (2) подставить (5), то выражение для  $\lambda$  упрощается:

$$\lambda = \alpha f \lambda_0. \quad (6)$$

Учитывая закон Кольрауша, уравнения (3) и (4) можно соответственно переписать:

для сильных электролитов

$$f = \frac{\lambda}{\lambda_0}; \quad (7)$$

для слабых электролитов

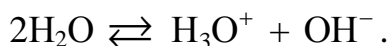
$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}. \quad (8)$$

### § 73. Причины высокой скорости (подвижности) ионов гидроксония и гидроксила

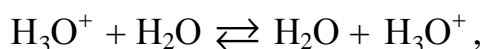
Одной из основных характеристик иона является его предельная подвижность  $\lambda_{0,i}$ , которая зависит только от природы иона и температуры. Ее величина определяет электрическую проводимость данного электролита.

Известно, что самой высокой подвижностью, или скоростью передвижения в электрическом поле среди всех ионов (в том числе катионов), обладает ион  $\text{H}^+$ , а среди анионов – ион  $\text{OH}^-$ . Причины этого заключаются в особом механизме их передвижения, который называют **эстафетным механизмом**.

Хорошо известно, что протон  $\text{H}^+$  участвует в образовании водородных связей между молекулами воды (последние представляют собой диполь: электронное облако водорода смещено к атому кислорода). Поэтому процесс диссоциации часто записывают в виде



Ионы гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  обмениваются протонами с молекулами воды по схеме



т. е. происходит перескок иона  $\text{H}^+$  от одной молекулы к другой, и направление перескока хаотическое. Если же приложить электрическое поле, то протон будет перемещаться в направлении отрицательного электрода, т. е. к ближайшей в этом направлении молекуле воды. В результате такого последовательного процесса образования новых водородных и затем химических связей по цепочке, свободным в ней оказывается последний протон, находящийся вблизи отрицательного электрода, а не тот, что был в начале пути. (Это значит, что протон не проходит все расстояние до электрода.) Такой механизм передвижения и получил название эстафетного.

Аналогичен этому, но несколько отличен механизмом, характер передвижения в электрическом поле иона  $\text{OH}^-$ . Дело в том, что ион гидроксила  $\text{OH}^-$  достаточно большой и не участвует в эстафете. В щелочной среде также перемещается протон  $\text{H}^+$ , но уже от молекулы воды к иону гидроксила. Очевидно, что этот процесс энергетически более затруднен, чем в предыдущем случае: ведь энергия отрыва протона от молекулы воды больше, чем от  $\text{H}_3\text{O}^+$ . В этом процессе, протекающем аналогично по цепочке, также свободным оказывается ближайший к положительному электроду ион  $\text{OH}^-$ , а не тот, что был в начале пути, однако скорость этого процесса значительно ниже, чем при эстафетном перемещении  $\text{H}^+$ , т. е.

$$U_{\text{OH}^-} \ll U_{\text{H}^+} \quad \text{или} \quad \lambda_{\text{OH}^-} \ll \lambda_{\text{H}^+}.$$

Это же касается и предельных скоростей этих ионов или их предельных подвижностей. Все сказанное объясняет тот факт, что удельная электропроводность (см. уравнения (3)–(8), § 71) кислот намного выше электропроводности щелочей или оснований и, тем более, солей, а именно

$$\kappa_{\text{кислоты}} > \kappa_{\text{основания}} > \kappa_{\text{соли}}.$$

② Перечислите все факторы, от которых зависит скорость движения  $i$ -го вида иона. Поясните, почему при одинаковой концентрации и прочих известных вам условиях скорость движения данного вида иона в растворах сильного и слабого электролитов будет различной.

## Лекция 17

# ТЕМА: ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА

### § 74. Зависимость удельной электропроводности от концентрации раствора электролита

Запишем уравнение, связывающее удельную электропроводность с предельными подвижностями ионов:

$$\kappa = c_n \alpha 1000 f (\lambda_{o,+} + \lambda_{o,-}). \quad (1)$$

При постоянной температуре ( $T = \text{const}$ ) уравнение можно переписать в виде

$$\kappa = c_n \alpha f \text{const}, \quad (2)$$

где

$$\text{const} = 1000 (\lambda_{o,+} + \lambda_{o,-}), \quad (3)$$

поскольку значения предельных эквивалентных электропроводностей данных ионов зависят только от температуры.

**Рассмотрим сильные электролиты.** Для них степень диссоциации  $\alpha = 1$ , но существуют эффекты торможения при движении ионов в растворе к соответствующему электроду, и поэтому величина коэффициента электропроводности  $f < 1$ . В результате (2) можно записать

$$\kappa = c_n f \text{const}. \quad (4)$$

Это значит, что  $\kappa$  сильного электролита зависит от концентрации переносчиков заряда  $c_n$  и степени их торможения  $f$ , т. е. их скорости

(т. к.  $f = \frac{U_i}{U_{o,i}}$ ).

Очевидно, что характер изменения величины  $\kappa$  будет определяться двумя факторами: концентрацией раствора  $c_n$  и коэффициентом электропроводности  $f$ . В свою очередь, величина  $f$  для сильного электролита во многом определяется величиной концентрации  $c_n$ , а именно: увеличение концентрации в растворах сильных электролитов приводит к увеличению плотности их ионных атмосфер, усилению их тормозящего действия и уменьшению коэффициента электропровод-

ности. Следовательно, эти два фактора влияют на величину  $\alpha$  в противоположных направлениях.

Однако действие одной из величин может преобладать, и это определяется областью концентраций. Например, в разбавленных растворах при увеличении концентрации величина коэффициента электропроводности уменьшается незначительно, т. е. рост  $c_n$  преобладает над уменьшением  $f$ . В результате удельная электропроводность увеличивается. При больших концентрациях раствора сильного электролита увеличение  $c_n$  приводит к более резкому падению скорости, т. е. уменьшению  $f$ , поэтому падение  $f$  преобладает над ростом  $c_n$ , и в итоге величина  $\alpha$  с ростом концентрации уменьшается.

На графиках зависимости  $\alpha$  сильного электролита от концентрации (рис. 1) условно можно выделить две области I и II: в которых сначала  $\alpha$  растет (область растворов с небольшими концентрациями – область I), а затем падает (область более концентрированных растворов – область II). Следовательно, на кривой зависимости  $\alpha = \alpha(c)$  наблюдается максимум.

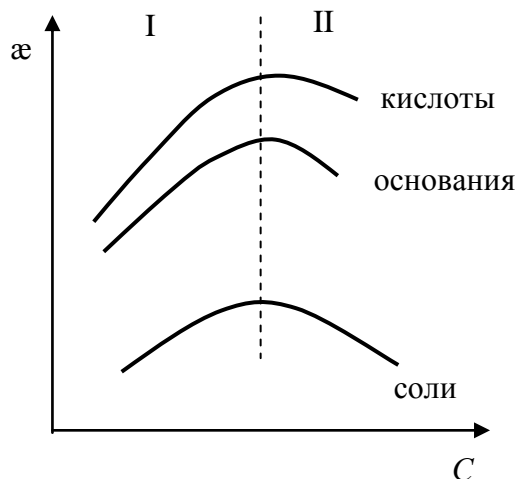


Рис. 1. Общий характер зависимости удельной электропроводности  $\alpha$  сильных электролитов от концентрации  $C$

Отметим, что при одинаковой концентрации сильного электролита величина  $\alpha$  определяется подвижностями ионов, т. е. их природой (см. уравнение (3)). В результате зависимость  $\alpha = \alpha(c)$  для сильных кислот, оснований и солей будет располагаться в соответствии с величиной  $\lambda_0$  (см. рис. 1). Объяснение этому следует искать в высокой скорости движения (подвижности) ионов  $H^+$  и  $OH^-$ , т. е. эстафетном механизме их передвижения (см. § 73), поэтому, как указывалось ранее,

$$\lambda_{o(\text{кислоты})} > \lambda_{o(\text{основания})} > \lambda_{o(\text{соли})}, \text{ т. к. } \lambda_{o, \text{H}^+} > \lambda_{o, \text{OH}^-} > \lambda_{o, i}.$$

В результате при  $c = \text{const}$  получаем

$$\alpha_{\text{кислоты}} > \alpha_{\text{основания}} > \alpha_{\text{соли}}.$$

**Рассмотрим слабые электролиты.** В растворах слабых электролитов торможения ионов не наблюдается и  $f = 1$ , но происходит частичная диссоциация, поэтому  $\alpha < 1$ . Учитывая это, запишем (2) для слабых электролитов:

$$\alpha = c_n \alpha \text{const}, \quad (5)$$

причем величина  $\text{const}$  в уравнении (5) аналогична выражению (3).

На электропроводность слабого электролита также влияют два фактора: концентрация и степень диссоциации, которые зависят друг от друга, а именно с увеличением концентрации слабого электролита степень диссоциации уменьшается. Это значит, что и в случае слабого электролита рассматриваемые факторы действуют на величину  $\alpha$  в противоположных направлениях.

При этом влияние  $c$  и  $\alpha$  на величину  $\alpha$  также определяется областью концентраций раствора слабого электролита. При небольших концентрациях раствора увеличение последней превышает наблюдаемое падение  $\alpha$  и, в результате,  $\alpha$  растет. А при больших концентрациях ее увеличение приводит к более резкому падению степени диссоциации, и в итоге  $\alpha$  с ростом концентрации уменьшается (рис. 2).

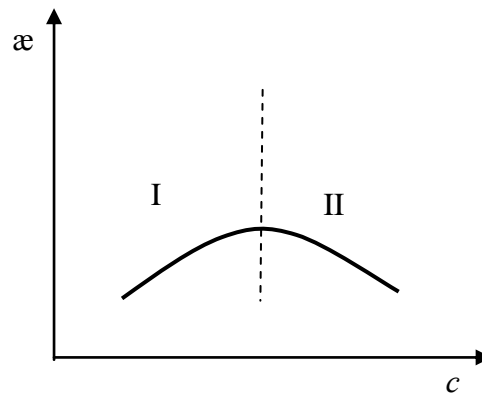


Рис. 2. Общий характер зависимости удельной электропроводности  $\alpha$  слабых электролитов от концентрации  $c$

В результате на графике зависимости удельной электропроводности от концентрации слабого электролита мы так же, как и для сильного, видим две области и наличие максимума.



Сравнение концентрационной зависимости удельной электропроводности  $\alpha$  сильного и слабого электролита приведено на рис. 3. Очевидно, что при одинаковой величине концентрации  $c_i$  раствора удельная электропроводность сильного электролита (кривая 1) будет выше, чем слабого (кривая 2). Это объясняется тем, что в растворах одинаковой концентрации ( $c_i = \text{const}$ ) количество переносчиков заряда в растворе сильного электролита всегда больше ( $\alpha = 1$ ).

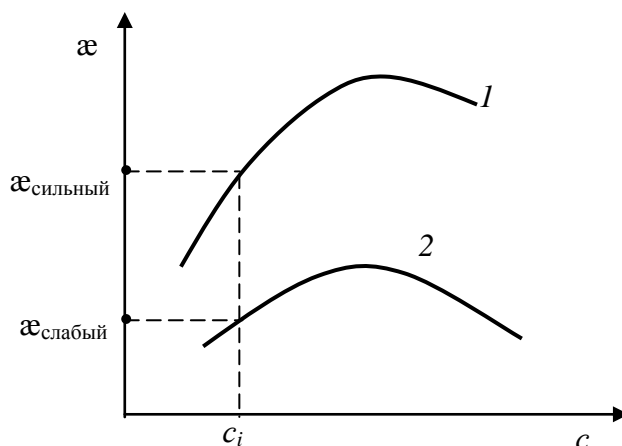


Рис. 3. Общий характер зависимости удельной электропроводности  $\alpha$  сильных (кривая 1) и слабых (кривая 2) электролитов от концентрации  $c$  раствора

При объяснении характера зависимости  $\alpha$  от концентрации раствора для обоих типов электролитов необходимо помнить, что уменьшение электропроводности в них обусловлено разными причинами:

- в растворах слабых электролитов уменьшение  $\alpha$  с ростом концентрации связано с уменьшением числа ионов (скорость движения ионов в растворах слабых электролитов с ростом концентрации не меняется);

- в растворах сильных электролитов уменьшение  $\alpha$  с ростом концентрации раствора обусловлено уменьшением скорости движения ионов (эффектами торможения).

### § 75. Зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации раствора электролита

Вспомним, что эквивалентная и удельная электропроводности связаны между собой следующим соотношением:

$$\lambda = \frac{\alpha}{c_{\text{н}}} \cdot 1000 \quad (1)$$

Учитывая также, что  $\kappa = c\alpha 1000f\lambda_0$  (будем считать  $c_n \equiv c$ ) при подстановке его в (1) получим

$$\lambda = \alpha f \lambda_0 \quad \text{или} \quad \lambda = \alpha f \text{const.} \quad (2)$$

Из уравнения (2) видно, что  $\lambda$  не зависит в явном виде от концентрации, и это логично, т. к. она показывает электропроводность такого объема, в котором всегда находится 1 моль экв вещества. Но в неявном виде влияние концентрации на величину  $\lambda$  отражается во влиянии ее на величины  $\alpha$  и  $f$ . Рассмотрим характер этого влияния.

Для сильного электролита  $\alpha = 1$ , поэтому из формулы (2) получаем

$$\lambda = f \text{const.} \quad (3)$$

При увеличении концентрации сильного электролита величина  $f$  уменьшается, т. к. уменьшается скорость движения ионов (усиливаются эффекты торможения ионов) и, следовательно,  $\lambda$  уменьшается.

Для слабого электролита  $f = 1$ , поэтому для него (2) запишется

$$\lambda = \alpha \text{const.} \quad (4)$$

При увеличении концентрации слабого электролита степень диссоциации  $\alpha$  уменьшается, т. е. уменьшается количество ионов в растворе, содержащем 1 моль экв растворенного вещества и, следовательно, величина  $\lambda$  также уменьшается.

Экспериментальные данные показывают, что величина  $\lambda$  слабого электролита сильнее зависит от концентрации, чем для сильного. Общий характер этих зависимостей представлен на рис. 4.

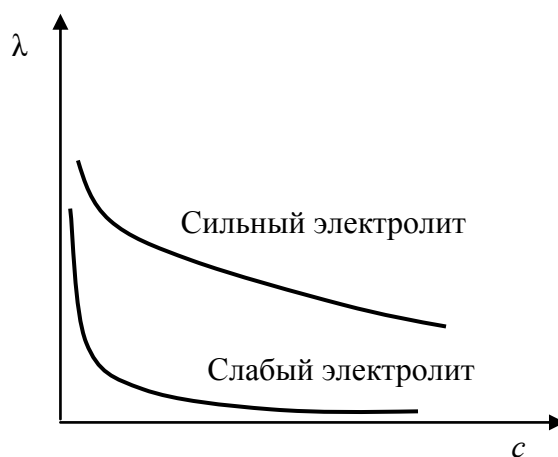


Рис. 4. Общий характер зависимости эквивалентной электропроводности  $\lambda$  сильных и слабых электролитов от концентрации  $c$

Логично было бы предположить, что на этом графике при  $c \rightarrow 0$  путем экстраполяции кривых на ось ординат можно получить значение величины предельной эквивалентной электропроводности  $\lambda_0$ . Однако такая экстраполяция осложняется нелинейным видом представленных зависимостей, которые даже при малых концентрациях «не спрямляются».

Для сильного электролита Кольрауш предложил рассматривать зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации в виде  $\lambda = \lambda(\sqrt{c})$ , что позволяет в соответствующих координатах получить прямую и в случае необходимости проводить экстраполяцию. Полученное Кольраушем уравнение выражает прямолинейную зависимость между величинами  $\lambda$  и  $\sqrt{c}$ :

$$\lambda = \lambda_0 - B\sqrt{c}. \quad (5)$$

Уравнение (5) получило название **эмпирического уравнения Кольрауша для сильных электролитов**. Константа  $B$  в уравнении характеризует тормозящее действие ионных атмосфер (влияние электрофоретического и релаксационного эффектов), зависит от природы растворителя и температуры.

Уравнение Кольрауша позволяет по экспериментально полученным значениям  $\lambda_i$  для растворов сильных электролитов известной концентрации  $c_i$  (рис. 5) графически определять величину предельной эквивалентной электропроводности  $\lambda_0$  путем экстраполяции полученной в координатах  $\lambda = \lambda(\sqrt{c})$  прямой на ось ординат, а значение  $B$  рассчитывать как тангенс угла ее наклона:  $-B = \operatorname{tg}\alpha = -\operatorname{tg}\beta$  или  $B = \operatorname{tg}\beta$ .

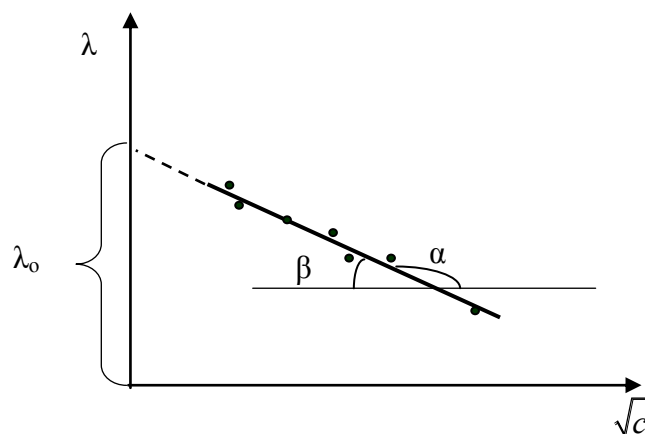


Рис. 5. Общий вид зависимости эквивалентной электропроводности  $\lambda$  сильного электролита от  $\sqrt{c}$  и иллюстрация графического определения его констант

## § 76. Электрическая проводимость неводных растворов

Электрическая проводимость неводных растворов значительно ниже проводимости водных растворов, что обусловлено малой степенью диссоциации электролитов в этих растворах. Как известно, степень диссоциации электролита во многом определяется величиной диэлектрической проницаемости растворителя  $\epsilon$  (его полярностью). Чем меньше  $\epsilon$ , тем ниже степень диссоциации и тем меньше носителей заряда. Диэлектрическая проницаемость большинства растворителей намного ниже  $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$ , которая при 298 К равна 78,25. Только небольшая группа веществ (синильная кислота, формамид и др.) имеет диэлектрическую проницаемость больше 100.

Растворы электролитов в неводных растворителях с относительно высоким значением  $\epsilon$  не обнаруживают отклонений в зависимости эквивалентной электрической проводимости от концентрации, а для растворов с низкой  $\epsilon$  эта зависимость не соблюдается (часто в таких растворителях при определенных концентрациях электролита образуются комплексные соединения, диссоциация которых протекает по сложному механизму).

Кроме величины  $\epsilon$ , на электропроводность также влияет и вязкость растворителя  $\eta$ . В соответствии с формулой Стокса (см. § 69), увеличение вязкости растворителя приводит к снижению скорости движения иона и его подвижности, а следовательно, к уменьшению электрической проводимости раствора.

## § 77. Практическое применение измерений электропроводности. Кондуктометрия

**Кондуктометрией** называется электрохимический метод исследования и анализа, основанный на измерении электрической проводимости различных растворов. Определение электрической проводимости растворов осуществляется в кондуктометрах различных конструкций. По измеренной величине электропроводности рассчитывают различные физико-химические свойства изучаемых систем.

Например, по измеренной при данной температуре величине удельной электрической проводимости раствора можно определять степень диссоциации и константу диссоциации слабого электролита, вычислять рН раствора, находить растворимость труднорастворимых соединений и многое другое.

**Определение степени диссоциации и константы диссоциации слабого электролита заданной концентрации.** В этом случае схема вычислений такова: измеренная на кондуктометре величина  $\kappa$  используется для вычисления величины эквивалентной электропроводности раствора  $\lambda$  ( $\lambda = \frac{\kappa}{c_{\text{H}} 1000}$ ), последняя позволяет рассчитать степень диссоциации  $\alpha$  ( $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}$ ), используя закон Кольрауша ( $\lambda_0 = \lambda_{0,+} + \lambda_{0,-}$ ), и константу диссоциации  $K_{\text{дис.}}$  по закону разведения Оствальда ( $K_{\text{дис.,c}} = \frac{c_0 \alpha^2}{1 - \alpha}$ ).

**Определение pH раствора слабого электролита.** Метод кондуктометрии позволяет также рассчитывать pH раствора слабого электролита по измеренной экспериментально величине  $\kappa$ . Для этого преобразуем формулу для pH раствора слабого электролита:

$$\text{pH} = -\lg c_{\text{H}^+} = -\lg(c_0 \alpha) = -\lg\left(c_0 \frac{\lambda}{\lambda_0}\right).$$

Если в последнее уравнение подставить значение  $\lambda$  (см. выше) и рассматривать бинарный электролит (например, одноосновную кислоту), для которого  $c_0 = c_{\text{H}}$ , то в результате получим, что pH такого слабого электролита связана с удельной электропроводностью по формуле

$$\text{pH} = -\lg\left(\frac{\kappa}{1000\lambda_0}\right),$$

где  $\lambda_0$  может быть рассчитана по закону Кольрауша  $\lambda_0 = \lambda_{0,+} + \lambda_{0,-}$ .

**Определение предельной эквивалентной электропроводности сильного электролита.** Величина предельной эквивалентной электропроводности  $\lambda_0$  сильного электролита находится графическим методом с использованием эмпирического уравнения Кольрауша:

$$\lambda = \lambda_0 - B\sqrt{c}.$$

Для этого строят график в координатах  $\lambda = \lambda(\sqrt{c})$  и экстраполяцией на ось ординат находят значение величины  $\lambda_0$ . Чтобы построить график в соответствующих координатах, необходимо иметь набор экспериментальных значений удельной электропроводности  $\kappa_i$  раствора сильного электролита разных концентраций, по которым рассчитывают величины  $\lambda_i$ , используемые для построения графика.

æ

Кроме этого, с помощью **кондуктометрического титрования** проводят определение концентрации или содержания вещества (электролита) в растворе. Этот метод основан на многократном (или непрерывном) измерении электрической проводимости титруемого раствора (находящегося в кондуктометрической ячейке) после каждого прибавления к нему небольших порций титранта. Точку эквивалентности определяют на кривой кондуктометрического титрования как точку перегиба зависимости  $\kappa = \kappa(V_{\text{титранта}})$ .

Ⓚ Поясните, чем объясняется влияние концентрации электролита на величину эквивалентной электропроводности его раствора  $\lambda$ , которая по определению характеризует электропроводность объема, всегда содержащего 1 моль экв электролита.

Учебное издание

**Шичкова** Татьяна Александровна

# **ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ**

**В 2-х частях**

**Часть 1. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
(IV семестр обучения)**

Тексты лекций

Редактор *Р. М. Рябая*  
Компьютерная верстка *Д. А. Столбунов*  
Корректор *Р. М. Рябая*

Издатель:

УО «Белорусский государственный технологический университет».  
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.  
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.