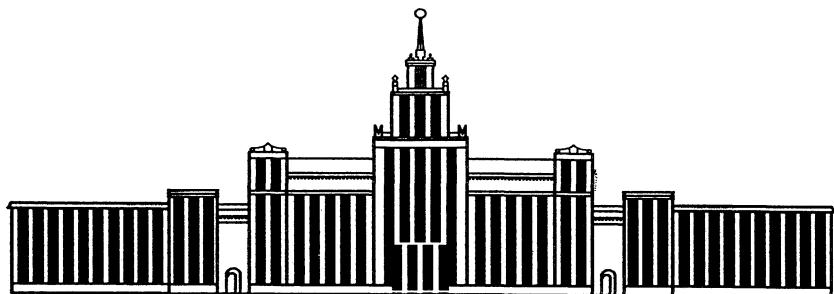

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ



ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

544(07)
К682

О.Н. Королева, В.С. Петухов

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Тексты лекций

**Челябинск
2012**

Министерство образования и науки Российской Федерации
Южно-Уральский государственный университет
Филиал в г. Миассе
Кафедра «Естественные науки»

544(07)
К682

О.Н. Королева, В.С. Петухов

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Тексты лекций

Челябинск
Издательский центр ЮУрГУ
2012

УДК 544 (075.8)
К682

Одобрено
учебно-методической комиссией
машиностроительного факультета
филиала ЮУрГУ в г. Миассе

Рецензенты:
доцент кафедры прикладной механики Иркутского государственного
университета путей сообщения, д.х.н. А.А. Тупицын;
с.н.с. лаборатории физико-химического моделирования Института геохимии СО
РАН, к.г-м.н. В.А. Бычинский;
Зав. лабораторией физико-химического моделирования Института геохимии СО
РАН, д.г-м.н. К.В. Чудненко

Королева, О.Н.
К682 Физическая химия: курс лекций / О.Н. Королева, В.С. Петухов. –
Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2012. – 90 с.

Учебное пособие предназначено для студентов очной и очно-заочной
форм обучения по направлению подготовки 020700 «Геология»,
квалификация – бакалавр. В пособии освещены классические разделы
физической химии, изложены основные ее законы, приводятся примеры
их применения как к химическим, так и геохимическим процессам.

УДК 544 (075.8)

© Издательский центр ЮУрГУ, 2012

ОГЛАВЛЕНИЕ

Лекция 1. Основные понятия и законы термодинамики.....	4
Лекция 2. Понятие теплоемкости. Температурная зависимость энталпии. Уравнение Кирхгофа	13
Лекция 3. Энтропия. Физический смысл понятия. Статистическая интерпретация энтропии. Второй закон термодинамики. Третий закон термодинамики.....	16
Лекция 4. Направленность протекания реакций. Энергия Гиббса.	21
Лекция 5. Термодинамические потенциалы. Фундаментальное уравнение Гиббса. Химический потенциал.....	25
Лекция 6. Активность, фугитивность. Закон действия масс.....	31
Лекция 7. Изобарный и изохорный потенциалы химической реакции. Влияние внешних условий на химическое равновесие.....	39
Лекция 8. Химическая кинетика.....	47
Лекция 9. Фазовые равновесия.....	61
Библиографический список.....	84
Приложения.....	85

Лекция 1

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Термодинамическая система – тело или совокупность тел, мысленно или фактически выделенных из окружающей среды (имеющих границу раздела с окружающей средой) и являющихся предметом изучения. Границы определяются задачей исследования, то есть они не могут быть определены раз и навсегда.

Пример. Минерал, рудное тело, раствор. При этом границу чаще всего делимывают – объем морской воды, часть расплава, часть гидротермального раствора.

Термодинамические параметры системы – совокупность физико-химических характеристик системы (температура, давление, объём, электрический потенциал)

Термодинамические параметры классифицируют по следующим принципам:

1. внешние, которые определяются свойствами и координатами тел в окружающей среде и зависят от контактов системы с окружением, например масса или количество компонентов, напряженность электрического поля;

2. внутренние, которые зависят только от свойств самой системы, например плотность ρ , внутренняя энергия U ;

3. экстенсивные, которые прямо пропорциональны массе системы или числу частиц, например, объем V , энергия U , энтропия S , теплоемкость C ;

4. интенсивные, которые не зависят от массы системы или числа частиц, например, температура T , плотность ρ , давление P .

Отношение любых двух экстенсивных параметров является интенсивным параметром, например, парциальный мольный объем. Экстенсивные параметры аддитивны, интенсивные – нет.

Фаза – ограниченная гомогенная часть системы. Фазы могут быть отделены друг от друга механическими средствами. Некоторые твердые фазы имеют строго определенный состав (подобно кварцу, который существует только как относительно чистый SiO_2). Химический состав других может меняться в широких пределах: например, состав полевых шпатов типа плагиоклаза колеблется от $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ до $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Поскольку многие твердые фазы имеют определенный состав, в системе обычно присутствует несколько твердых фаз [6].

Типы термодинамических систем:

По числу фаз: однофазные – гомогенные, многофазные – гетерогенные.

По типу взаимодействия с окр. средой:

1. открытые ($dQ = 0$, $dW = 0$) (в которых существует обмен энергией и веществом с окружающей средой);

2. закрытые ($dQ \neq 0$, $dW = 0$) (в которых существует обмен энергией, но нет обмена веществом);

3. изолированные ($dQ \neq 0$, $dW \neq 0$) (в которых нет обмена с окружающей средой ни энергией, ни веществом).

Любая термодинамическая система состоит из одной и более компонент. Компоненты – это химически индивидуальные вещества, из которых состоит термодинамическая система и которые могут быть выделены из системы и существовать вне её. Числом независимых компонентов называют число составляющих систему веществ, достаточное для описания любой фазы термодинамической системы. По числу компонентов, из которых состоит система, выделяют одно-, дву-, трехкомпонентные системы.

Набор интенсивных термодинамических свойств определяет состояние системы. Различают следующие состояния термодинамической системы:

1. Равновесное, когда все характеристики системы постоянны и в ней нет потоков вещества или энергии. При этом выделяют:

а. устойчивое (стабильное) состояние, при котором всякое бесконечно малое воздействие вызывает только бесконечное малое изменение состояния, а при устраниении этого воздействия система возвращается в исходное состояние;

б. метастабильное состояние, которое отличается от устойчивого тем, что некоторые конечные воздействия вызывают конечные изменения состояния, которые не исчезают при устраниении этих воздействий.

2. Неравновесное (неустойчивое, лабильное) состояние, при котором всякое бесконечно малое воздействие вызывает конечное изменение состояния системы.

3. Стационарное, когда независимые переменные постоянны во времени, но в системе имеются потоки.

Если состояние системы изменяется, то говорят, что в системе происходит термодинамический процесс. Различают следующие процессы:

1) самопроизвольные, для осуществления которых не надо затрачивать энергию;

2) несамопроизвольные, происходящие только при затрате энергии;

3) обратимые, когда переход системы из одного состояния в другое и обратно может происходить через последовательность одних и тех же состояний, и после возвращения в исходное состояние в окружающей среде не остается макроскопических изменений;

4) квазистатические, или равновесные, которые происходят под действием бесконечно малой разности обобщенных сил;

5) необратимые, или неравновесные, когда в результате процесса невозможно возвратить систему, и её окружение к первоначальному состоянию.

В ходе процесса некоторые переменные могут быть зафиксированы, в частности различают изотермический ($T = \text{const}$), изохорный ($V = \text{const}$; $\Delta V = 0$), изобарный ($P = \text{const}$), адиабатический ($Q = 0$). Термодинамические функции разделяют на функции состояния (зависят только от состояния системы) и функции перехода (зависят от пути, по которому происходит изменение системы).

Аксиоматическое построение термодинамики основывается на 2 постулатах и 3 законах.

Постулат 1

Любая изолированная система с течением времени приходит в равновесное состояние и самопроизвольно не может из него выйти.

Самопроизвольный переход системы из неравновесного состояния в равновесное называют **релаксацией**. Основной постулат т\д ничего не говорит о времени релаксации, то есть говорится о том, что состояние равновесия будет достигнуто в неопределенное время. В классической равновесной т\д вообще нет понятия времени.

При использовании термодинамики к для анализа реальных процессов полагают, что состояние системы можно считать равновесным, если текущее значение переменной отличается от равновесного на величину, меньшую, чем ошибка, с которой эта переменная измеряется.

Постулат 2

Второе исходное положение, или нулевой закон термодинамики.

Если система А находится в тепловом равновесии с системой В, а та, в свою очередь, находится в равновесии с системой С, то системы А и С также находятся в тепловом равновесии.

Второй постулат говорит о существовании особой интенсивной переменной, характеризующей состояние теплового равновесия и называемой **ТЕМПЕРАТУРОЙ**. Системы, находящиеся в тепловом равновесии имеют одинаковую температуру.

Первый закон термодинамики

Энергия – мера способности системы совершать работу; общая качественная мера движения и взаимодействия материи. Энергия является неотъемлемым свойством материи. Различают потенциальную энергию, обусловленную положением тела в поле некоторых сил, и кинетическую энергию, обусловленную изменением положения тела в пространстве.

Внутренняя энергия системы – сумма кинетической и потенциальной энергии всех частиц, составляющих систему. Можно также определить внутреннюю энергию системы как её полную энергию за вычетом кинетической и потенциальной энергии системы как целого.

Формы перехода энергии от одной системы к другой могут быть разбиты на две группы. В первую группу входит только одна форма перехода движения путем хаотических столкновений молекул двух соприкасающихся тел, т.е. путём теплопроводности (и одновременно путём излучения). Мерой передаваемого таким способом движения является **теплота**. Теплота есть форма передачи энергии путём неупорядоченного движения молекул. Во вторую группу включаются различные формы перехода движения, общей чертой которых является перемещение масс, охватывающих очень большие числа молекул (т.е. макроскопических масс), под действием каких-либо сил. Таковы поднятие тел в поле тяготения, переход некоторого количества электричества от большего электростатического потенциала к меньшему, расширение газа, находящегося под давлением и др. Общей мерой передаваемого такими способами движения

является **работа** – форма передачи энергии путём упорядоченного движения частиц.

Теплота и работа характеризуют качественно и количественно две различные формы передачи движения от данной части материального мира к другой. Теплота и работа не могут содержаться в теле. Теплота и работа возникают только тогда, когда возникает процесс, и характеризуют только процесс. В статических условиях теплота и работа не существуют. Различие между теплотой и работой, принимаемое термодинамикой как исходное положение, и противопоставление теплоты работе имеет смысл только для тел, состоящих из множества молекул, так как для одной молекулы или для совокупности немногих молекул понятия теплоты и работы теряют смысл. Поэтому термодинамика рассматривает лишь тела, состоящие из большого числа молекул, т.е. так называемые макроскопические системы.

Первое начало термодинамики представляет собой закон сохранения энергии, один из всеобщих законов природы (наряду с законами сохранения импульса, заряда и симметрии):

Энергия неуничтожаема и несоторяема; она может только переходить из одной формы в другую в эквивалентных соотношениях.

Первое начало термодинамики представляет собой постулат – оно не может быть доказано логическим путем или выведено из каких-либо более общих положений. Истинность этого постулата подтверждается тем, что ни одно из его следствий не находится в противоречии с опытом. Приведем еще некоторые формулировки первого начала термодинамики:

Полная энергия изолированной системы постоянна;

Невозможен вечный двигатель первого рода (двигатель, совершающий работу без затраты энергии).

Первое начало термодинамики устанавливает соотношение между теплотой Q , работой A и изменением внутренней энергии системы ΔU :

Изменение внутренней энергии системы равно количеству сообщенной системе теплоты минус количество работы, совершенной системой против внешних сил.

$$\Delta U = Q - A, \quad (1.1)$$

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

Буква δ в уравнении (1.1) отражает тот факт, что Q и A – функции перехода и их бесконечно малое изменение не является полным дифференциалом. В системе СИ размерность работы, теплоты и энергии – [Дж]. Согласно рекомендациям ИЮПАК, принято считать положительной теплоту, полученную системой, и работу, совершенную над ней.

Уравнение (1.1) является математической записью 1-го начала термодинамики для конечного, уравнение (1.2) – для бесконечно малого изменения состояния системы.

Внутренняя энергия является функцией состояния; это означает, что изменение внутренней энергии ΔU не зависит от пути перехода системы из

состояния 1 в состояние 2 и равно разности величин внутренней энергии U_2 и U_1 в этих состояниях:

$$\Delta U = U_2 - U_1. \quad (1.3)$$

Следует отметить, что определить абсолютное значение внутренней энергии системы невозможно; термодинамику интересует лишь изменение внутренней энергии в ходе какого-либо процесса 1–2, где 1 и 2 – состояния системы.

Рассмотрим приложение первого начала термодинамики для определения работы, совершающейся системой при различных термодинамических процессах (мы будем рассматривать простейший случай – работу расширения идеального газа).

Изохорный процесс ($V = \text{const}$; $\Delta V = 0$)

Поскольку работа расширения равна произведению давления и изменения объема, для изохорного процесса получаем:

$$\Delta U = Q - A, \quad (1.4)$$

$$A = P\Delta V = 0, \quad (1.5)$$

$$\Delta U = Q_v. \quad (1.6)$$

Изотермический процесс ($T = \text{const}$)

Из уравнения состояния одного моля идеального газа получаем:

$$P = \frac{RT}{V}, \quad (1.7)$$

отсюда:

$$\delta A = PdV = RT \frac{dV}{V}. \quad (1.8)$$

Проинтегрировав выражение (1.6) от V_1 до V_2 , получим:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} RT \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2}. \quad (1.9)$$

Изобарный процесс ($P = \text{const}$)

$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV = P\Delta V = R(T_2 - T_1) \quad (1.10)$$

Подставляя полученные выражения для работы различных процессов в уравнение (1.1), для тепловых эффектов этих процессов получим:

$$Q_v = \Delta U, \quad (1.11)$$

$$Q_T = A = RT \ln \frac{V_1}{V_2} = RT \ln \frac{P_2}{P_1}, \quad (1.12)$$

$$Q_p = \Delta U + P\Delta V. \quad (1.13)$$

В уравнении (1.12) сгруппируем переменные с одинаковыми индексами. Получаем:

$$Q_p = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1). \quad (1.14)$$

Введем новую функцию состояния системы – **энталпию H**, тождественно равную сумме внутренней энергии и произведения давления на объем:

$$H = U + PV. \quad (1.15)$$

Тогда выражение (1.13) преобразуется к следующему виду:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (1.16)$$

Таким образом, тепловой эффект изобарного процесса равен изменению энталпии системы.

Адиабатический процесс ($Q = 0$)

При адиабатическом процессе работа расширения совершается за счёт уменьшения внутренней энергии газа:

$$A = - \int_1^2 dU = \int_{T_2}^{T_1} C_V dT. \quad (1.17)$$

В случае если теплоемкость C_V не зависит от температуры (что справедливо для многих реальных газов), работа, произведенная газом при его адиабатическом расширении, прямо пропорциональна разности температур:

$$A = -C_V \Delta T. \quad (1.18)$$

Закон Гесса

Как известно, большинство химических реакций сопровождаются выделением (экзотермические реакции) либо поглощением (эндотермические реакции) теплоты. Первое начало термодинамики дает возможность рассчитать тепловой эффект химической реакции при различных условиях её проведения.

Тепловой эффект (теплота) химической реакции – количество теплоты, выделившееся либо поглощившееся в ходе реакции. Тепловой эффект относят, как правило, к числу молей прореагировавшего исходного вещества, стехиометрический коэффициент перед которым максимальен.

Например, реакцию окисления водорода в химической термодинамике записывают в виде:

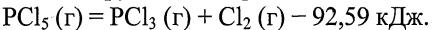


и тепловой эффект рассчитывают на 1 моль водорода.

Существуют две формы обозначения тепловых эффектов в термохимических уравнениях. Термодинамическая форма, когда в правой части уравнения приводится значение ΔH , показывающее энергетические изменения внутри самой системы:



Термохимическая форма, когда в уравнении указывается количество теплоты Q , соответствующее энергетическим изменениям, происходящим в результате реакции в окружающей среде:



Химические реакции, при протекании которых происходит уменьшение энталпии системы ($\Delta H < 0$) и во внешнюю среду выделяется теплота ($Q > 0$),

называются экзотермическими. Реакции, в результате которых энталпии системы возрастают ($\Delta H > 0$) и система поглощает теплоту извне ($Q < 0$), называются эндотермическими.

Тепловые эффекты, сопровождающие протекание химических реакций, являются предметом одного из разделов химической термодинамики – термохимии. Определим некоторые понятия термохимии.

Теплота образования вещества – тепловой эффект реакции образования 1 моля сложного вещества из простых. Теплоты образования простых веществ принимаются равными нулю.

Теплота сгорания вещества – тепловой эффект реакции окисления 1 моля вещества в избытке кислорода до высших устойчивых оксидов.

Теплота растворения – тепловой эффект процесса растворения 1 моля вещества в бесконечно большом количестве растворителя. Теплота растворения складывается из двух составляющих: теплоты разрушения кристаллической решетки (для твердого вещества) и теплоты сольватации:

$$\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{кр.реи.}} + \Delta H_{\text{сольв.}} \quad (1.19)$$

Поскольку $\Delta H_{\text{кр.реи.}}$ всегда положительно (на разрушение кристаллической решетки необходимо затратить энергию), а $\Delta H_{\text{сольв.}}$ всегда отрицательно, знак $\Delta H_{\text{раств}}$ определяется соотношением абсолютных величин $\Delta H_{\text{кр.реи.}}$ и $\Delta H_{\text{сольв.}}$:

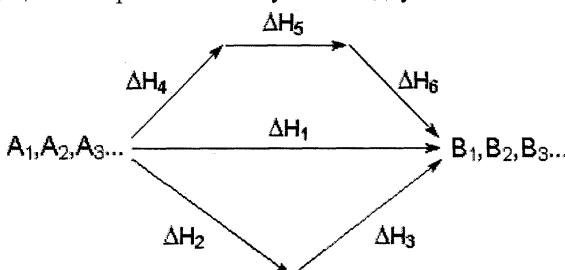
$$\Delta H_{\text{раств}} = |\Delta H_{\text{кр.реи.}}| - |\Delta H_{\text{сольв.}}|. \quad (1.20)$$

Основным законом термохимии является **закон Гесса**, являющийся частным случаем первого начала термодинамики:

Тепловой эффект химической реакции, проводимой в изобарно-изотермических или изохорно-изотермических условиях, зависит только от **вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции** и не зависит от **пути её протекания**.

Выше было показано, что изменение энталпии ΔH (тепловой эффект изобарного процесса Q_P) и изменение внутренней энергии ΔU (тепловой эффект изохорного процесса Q_V) не зависят от пути, по которому система переходит из начального состояния в конечное.

Рассмотрим некоторый обобщенный химический процесс превращения исходных веществ $A_1, A_2, A_3\dots$ в продукты реакции $B_1, B_2, B_3\dots$, который может быть осуществлен различными путями в одну или несколько стадий:



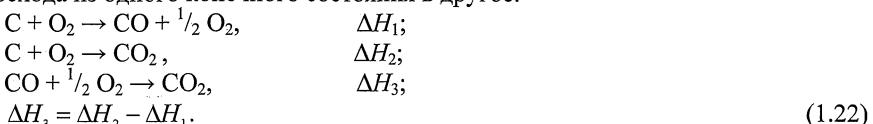
Согласно закону Гесса, тепловые эффекты всех этих реакций связаны следующим соотношением:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6. \quad (1.21)$$

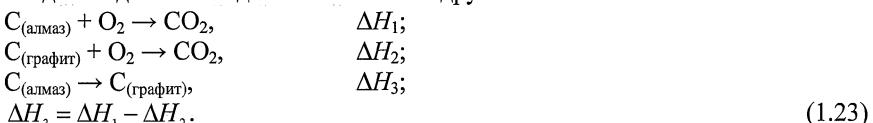
Практическое значение закона Гесса состоит в том, что он позволяет рассчитывать тепловые эффекты химических процессов. В термохимических расчетах обычно используют ряд **следствий из закона Гесса**:

1. Тепловой эффект прямой реакции равен по величине и противоположен по знаку тепловому эффекту обратной реакции (**закон Лавуазье – Лапласа**).

2. Для двух реакций, имеющих одинаковые исходные, но разные конечные состояния, разность тепловых эффектов представляет собой тепловой эффект перехода из одного конечного состояния в другое.



3. Для двух реакций, имеющих одинаковые конечные, но разные исходные состояния, разность тепловых эффектов представляет собой тепловой эффект перехода из одного исходного состояния в другое.



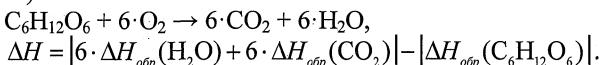
4. Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот образования продуктов реакции и исходных веществ, умноженных на стехиометрические коэффициенты.

$$\Delta H = \sum (v_i \Delta H_{\text{обр}})_{\text{прод}} - \sum (v_i \Delta H_{\text{обр}})_{\text{исх}}. \quad (1.24)$$

5. Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот сгорания исходных веществ и продуктов реакции, умноженных на стехиометрические коэффициенты.

$$\Delta H = \sum (v_i \Delta H_{\text{сгор}})_{\text{исх}} - \sum (v_i \Delta H_{\text{сгор}})_{\text{прод}}. \quad (1.25)$$

В качестве примера рассмотрим расчет теплового эффекта реакции окисления одного моля глюкозы (теплота образования кислорода по определению равна нулю):

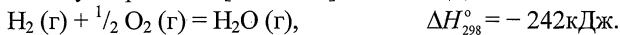


Величины тепловых эффектов химических реакций зависят от условий, в которых проводятся реакции. Поэтому табличные значения теплот различных процессов принято относить к стандартному состоянию – температуре 298 К и давлению 101325 Па (760 мм рт. ст.; 1 атм); величины тепловых эффектов при данных условиях называют **стандартными тепловыми эффектами** и обозначают

ΔH_{298}° и ΔU_{298}° соответственно. В справочниках обычно приводят величину ΔH образования из элементов ($\Delta_f H$, где f – formation). Единицы измерения энталпии:

$$H \text{ [Дж/моль]} \text{ или } [\text{кДж/моль}] = [\text{Дж/моль}] \cdot 1000$$

Ранее употребимая [кал/моль] связана с Дж соотношением: 1 кал = 4,1840 Дж.



Если значение ΔH_{298}° отрицательно, то соединение более устойчиво, чем простые вещества, из которых оно образовано; если это значение положительно, то соединение менее устойчиво, чем образовавшие его простые вещества. Например, в ряду однотипных соединений, чем меньше стандартная энталпия образования, тем больше термическая устойчивость соединения относительно разложения на простые вещества. Так, в ряду оксидов элементов подгруппы цинка устойчивость соединений убывает (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Стандартные энталпии образования в ряду элементов подгруппы цинка

Соединение	$\Delta_f H_{298}^\circ, \text{ кДж/моль}$
ZnO	-350,6
CdO	-260
HgO	+90,9

Лекция 2

ПОНЯТИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭНТАЛЬПИИ. УРАВНЕНИЕ КИРХГОФА

Теплоёмкость тела – физическая величина, определяющая отношение бесконечно малого количества теплоты δQ , полученного телом, к соответствующему приращению его температуры dT :

$$C(T) = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (2.1)$$

Единица измерения теплоёмкости в системе СИ – Дж/моль·К.

Удельной теплоёмкостью называется теплоёмкость, отнесённая к единичному количеству вещества. Количество вещества может быть измерено в килограммах, кубических метрах и молях. В зависимости от того, к какой количественной единице относится теплоёмкость, различают массовую, объёмную и молярную теплоёмкость.

Если система находится при постоянном объеме, то

$$C_v(T) = \frac{dQ_v}{dT}, \quad (2.2)$$

если система находится при постоянном давлении, то

$$C_p(T) = \frac{dQ_p}{dT}. \quad (2.3)$$

В обоих последних случаях поставлена буква d , а не δ , так как в изохорных и изобарных условиях перенос теплоты отражает полный дифференциал соответствующей функции состояния.

Так как для изохорного процесса $\delta Q_v = dU$, а для изобарного $\delta Q_p = dH$, то для расчета изменения внутренней энергии и энталпии при небольшом изменении температуры, когда теплоемкости можно считать постоянными:

$$\Delta U_v = C_v \Delta T, \quad (2.4)$$

$$\Delta H_p = C_p \Delta T, \quad (2.5)$$

соответственно.

Продифференцируем ΔH и ΔU по температуре при постоянных давлении и температуре соответственно:

$$\left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H_2}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial H_1}{\partial T} \right)_p, \quad (2.6)$$

$$\left(\frac{\partial(\Delta U)}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial U_2}{\partial T} \right)_v - \left(\frac{\partial U_1}{\partial T} \right)_v. \quad (2.7)$$

Производные энталпии и внутренней энергии системы по температуре есть теплоемкости системы в изобарных и изохорных условиях C_p и C_v соответственно:

$$\left(\frac{\partial H_i}{\partial T} \right)_p = C_{p,i}, \quad (2.8)$$

$$\left(\frac{\partial U_v}{\partial T} \right)_v = C_{v,v}. \quad (2.9)$$

В общем случае тепловой эффект химической реакции зависит от температуры и давления, при которых проводится реакция. Влиянием давления на ΔH и ΔU реакции обычно пренебрегают, а влияние температуры на величины тепловых эффектов описывает **закон Кирхгофа**:

Температурный коэффициент теплового эффекта химической реакции равен изменению теплоемкости системы в ходе реакции.

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \int \sum \Delta C_p dT. \quad (2.10)$$

Здесь ΔH_0 – постоянная интегрирования уравнения Кирхгофа и не имеет физического значения теплоты реакции при $T = 0$. Постоянную интегрирования можно определить приняв $T = 298$ К и рассчитав ΔH_{298}^0 по табличным данным.

Большинство термохимических данных в справочниках приведено для температуры 298 К. Для расчета тепловых эффектов реакция при других температурах также используют **уравнение Кирхгофа**:

$$\frac{d\Delta_r H}{dT} = \Delta_r C_p \text{ (дифференциальная форма).} \quad (2.11)$$

Для практических целей удобно проинтегрировать уравнение, тогда:

$$\Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p(T) dT \text{ (интегральная форма),} \quad (2.12)$$

где $\Delta_r C_p = \sum_j v_j C_p(B_j) + \sum_i v_i C_p(A_i)$ – разность изобарных теплоемкостей продуктов реакции (j) и исходных веществ (i).

Если разница температур $T_2 - T_1$ невелика, то можно принять $\Delta_r C_p = \text{const}$. Тогда:

$$\Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} + \Delta_r C_p (T_2 - T_1). \quad (2.13)$$

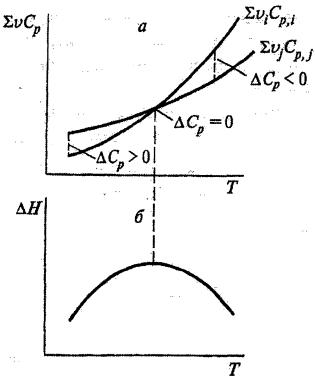


Рис. 2.1. Зависимости теплоемкостей исходных веществ и продуктов от температуры (а) и появление максимума на зависимости $\Delta H = f(T)$ (б) [1, 2]

При большой разнице температур необходимо учитывать температурную зависимость $\Delta_r C_p(T)$. В отличие от теплоемкостей участников реакции, разность $\Delta_r C_p(T)$ может быть как положительной, так и отрицательной (рис. 2.1).

Различные виды уравнений теплоемкости

Температурная зависимость теплоемкости сложна, поэтому в настоящее время нет универсальной формулы, которая позволяла бы получать адекватное описание теплоемкости во всем интервале температур. Поэтому для аппроксимации экспериментальных данных используют различные интерполяционные и экстраполяционные функции. В ограниченном интервале температур теплоемкость любой фазы можно представить адекватно в виде:

$$C_p = a + bT + cT^2, \quad (2.14)$$

где a, b, c – эмпирические константы. Кроме того, было показано, что теплоемкость газообразных веществ лучше всего описывается эмпирической зависимостью типа:

$$C_p = a' + \frac{b'}{T} + \frac{c'}{T^2}. \quad (2.15)$$

Наиболее удобным для описания зависимости теплоемкости от температуры всех фаз, особенно выше 300 К, оказалось выражение:

$$C_p = a + bT + \frac{c}{T^2}. \quad (2.16)$$

Коэффициенты a, b, c приведены в справочниках. Единообразие записи таких уравнений упрощает операции сложения, вычитания и интегрирования. Если в общем виде теплоемкость задана выражением:

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots, \quad (2.17)$$

Тогда:

$$\Delta H_T = \Delta H_\infty + aT + \frac{bT^2}{2} + \frac{cT^3}{3} + \dots. \quad (2.18)$$

Если в данном температурном интервале происходит фазовое превращение хотя бы одного участника реакции, то необходимо учитывать теплоту фазового перехода и изменение температурной зависимости теплоемкости. Тогда нужно использовать формулу:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_{\phi,n.}} \Delta C_p(T) dT + \Delta H_{\phi,n.} + \int_{T_{\phi,n.}}^{T_2} \Delta C'_p(T) dT. \quad (2.19)$$

Лекция 3

ЭНТРОПИЯ. ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ ПОНЯТИЯ. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ЭНТРОПИИ. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ТРЕТИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Первое начало термодинамики утверждает, что при превращении одной формы энергии в другую полная энергия системы не изменяется, однако не указывает никаких ограничений относительно возможности этого процесса. Поэтому первое начало термодинамики позволяет рассчитать энергетический эффект процесса, однако не дает ответа на вопросы о том, будет ли процесс протекать самопроизвольно, о направлении и глубине протекания процесса.

Самопроизвольный процесс – процесс, который может протекать без затраты работы извне, причем в результате может быть получена работа в количестве, пропорциональном произошедшему изменению состояния системы. Самопроизвольный процесс может протекать или **обратимо**, или **необратимо**. Хотя определение обратимого процесса уже приводилось, следует подробнее рассмотреть это понятие. Чтобы самопроизвольный процесс протекал обратимо, необходимо приложить извне такое сопротивление, чтобы переход был очень медленным и при бесконечно малом изменении противодействующей силы процесс мог пойти в обратном направлении. В случае обратимо происходящего изменения состояния системы производится максимальное количество работы. Всякий реальный процесс в какой-то степени является необратимым, и получаемая работа меньше максимально возможного теоретического количества.

Вынужденный процесс – процесс, для протекания которого требуется затрата работы извне в количестве, пропорциональном производимому изменению состояния системы.

Второе начало термодинамики дает возможность определить, какой из процессов будет протекать самопроизвольно, какое количество работы может быть при этом получено, каков предел самопроизвольного течения процесса. Далее, второе начало термодинамики дает возможность определить, какими должны быть условия, чтобы нужный процесс протекал в необходимом направлении и в требуемой степени, что особенно важно для решения различных задач прикладного характера. Подобно первому, второе начало термодинамики выведено непосредственно из опыта. В то же время второе начало термодинамики имеет ограниченную область применения: оно применимо лишь к макроскопическим системам.

Опыт показывает что существуют две тенденции для процесса в любой системе в том числе и в химической. С одной стороны» система стремится снизить теплосодержание и перейти в более устойчивое состояние с минимальной энергией. Эту тенденцию характеризует изменение энталпии. Согласно принципу самопроизвольности реакций (**принцип Бергло**): химические процессы идут самопроизвольно только при выделении теплоты. Однако критерий экзотермичности процесса не является универсальным и однозначным.

Самопроизвольными могут быть и эндотермические реакции. Кроме того, реакция идущая в данных условиях (например, при данной температуре) с выделением тепла (прямая реакция) в других условиях (при другой температуре) идет с поглощением тепла (обратная реакция).

Вторая тенденция любого процесса – стремление перевести систему в наиболее вероятное состояние когда частицы составляющие систему, расположены наиболее беспорядочно. Например, процесс испарения воды H_2O (ж) $\rightarrow H_2O$ (г) идет самопроизвольно при $T < T_{\text{кип}}$. Вероятность состояния оценивается особой функцией состояния — **энтропией (S)**.

Согласно уравнению Больцмана:

$$S = k \ln W, \quad (3.1)$$

где k – постоянная Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; W – термодинамическая вероятность состояния системы, число микросостояний, которым можно реализовать данное макросостояние.

Микросостояние задается указанием мгновенных координат каждой частицы и скоростей ее перемещения по трем направлениям.

Макросостояние системы тем более вероятно, чем большим числом микросостояний оно осуществляется. Таким образом, энтропия есть мера неупорядоченности системы. Чем больше беспорядка в расположении и движении частиц, тем больше энтропия системы. В то же время, согласно принципу Карно, теплота, получаемая рабочим телом (системой), не может полностью переходить в полезную работу. Часть теплоты расходуется без пользы, идет на нагревание, увеличение кинетической энергии частиц, составляющих систему, т. е. на увеличение беспорядка в системе. Эта энергия называется связанной. Мерой связанной энергии, отнесенной к 1 К, является энтропия:

$$\Delta S = \frac{Q}{T}. \quad (3.2)$$

Единицы измерения энтропии Дж/(моль·К). Энтропия – величина экстенсивная и при расчетах относится к 1 моль вещества. Уравнение (3.2) есть математическое выражение второго закона термодинамики для процессов протекающих обратимо при $T = \text{const}$. Существует несколько различных, но эквивалентных формулировок **второго закона термодинамики**.

Постулат Клаузиуса: теплота не может самопроизвольно переходить от менее нагретого тела к более нагретому.

Формулировка Кельвина-Планка: невозможен периодический процесс, единственным результатом которого является превращение теплоты в работу.

Согласно второму началу термодинамики, в изолированных системах энтропия самопроизвольно протекающего процесса возрастает, т.е. $\Delta S > 0$. В случае неизолированных систем энтропия в ходе процесса может как увеличиваться, так и уменьшаться.

Процессы, для которых $\Delta S > 0$: расширение газов; фазовые превращения (т) \rightarrow (ж) \rightarrow (г); растворение кристаллических веществ.

Процессы, для которых $\Delta S < 0$: сжатие газов; конденсация и кристаллизация веществ (г) → (ж) → (т).

В ходе химических реакций об изменении энтропии можно судить по изменению объема системы. Например, для реакций:



Для реакций, идущих без изменения объема и в конденсированных системах ($\Delta V \approx 0$), изменение энтропии незначительно, и им можно пренебречь. Основными «носителями» энтропии являются газы.

В отличие от H и U можно определять абсолютные значения S для всех чистых веществ при любой температуре. Согласно **третьему закону термодинамики**, любое вещество имеет определенную положительную энтропию, но при абсолютном нуле энтропия чистых веществ, существующих в виде идеальных кристаллов, равна нулю. В соответствии с (3.1) при температуре, стремящейся к абсолютному нулю ($T \rightarrow 0$ К), $W=1$ (единственно возможное макросостояние – идеально правильно построенный кристалл) и $S = 0$. В реальных кристаллах всегда имеются дефекты структуры, поэтому значения S для них даже при 0 К должно быть больше нуля. Фактически значения S реальных кристаллов невелики и ими иногда пренебрегают при термодинамических расчетах. Газы, жидкости, стеклообразные фазы и растворы не подчиняются третьему началу термодинамики.

Стандартные энтропии чистых веществ относят к 1 моль вещества при $P = 101$ кПа и $T = 298$ К и обозначают ΔS_{298}° (см. приложение). Стандартные энтропии простых веществ не равны нулю. **Стандартная энтропия образования соединения** $\Delta_f S_{298}^\circ$ равна изменению энтропии в ходе реакции образования 1 моль соединения в стандартных условиях из простых веществ в стандартном состоянии.

В ряду однотипных соединений энтропия растет по мере усложнения атомов, входящих в состав молекул, а также по мере усложнения состава молекул. Примеры этому приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Зависимость энтропии соединений от их состава.

Вещество	HF	HCl	HBr
ΔS_{298}° (Дж/моль·К)	173,5	186,4	198,1
Вещество	FeO	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄
ΔS_{298}° (Дж/моль·К)	60,8	87,5	146,2

Поскольку энтропия есть функция состояния, то ее изменение ΔS , сопровождающее химическую реакцию, можно рассчитать аналогично изменению энталпии. Для химической реакции в стандартных условиях:

$$\Delta S_{298}^\circ = \sum(n' S_{298}^\circ)_{prod} - \sum(n'' S_{298}^\circ)_{usx}. \quad (3.3)$$

где n' , n'' – соответствующие стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Расчет абсолютной энтропии

Рассчитаем изменение энтропии некоторой системы при нагревании её от абсолютного нуля до температуры T при постоянном давлении. Из первого и второго начал термодинамики имеем:

$$\delta Q_p = C_p dT, \quad (3.4)$$

$$dS = \frac{\delta Q_p}{T}. \quad (3.5)$$

Отсюда:

$$dS = C_p \frac{dT}{T} = C_p d \ln T. \quad (3.6)$$

Учитывая, что $S_{T=0} = 0$, получим:

$$S_T = \int_0^T C_p d \ln T. \quad (3.7)$$

При $T = 0$ любое вещество может находиться только в твердом состоянии. При нагревании вещества возможен его переход в жидкое и затем в газообразное состояние; для фазовых переходов, происходящих в изобарно-изотермических условиях, изменение энтропии равно приведенной теплоте фазового перехода:

$$\Delta S_{\phi.n.} = \frac{\Delta H_{\phi.n.}}{T_{\phi.n.}}. \quad (3.8)$$

Таким образом, нагревание вещества без фазовых переходов сопровождается непрерывным ростом энтропии; при фазовом переходе происходит скачкообразное изменение энтропии. Графическая зависимость энтропии вещества от температуры приведена на рис. 3.1.

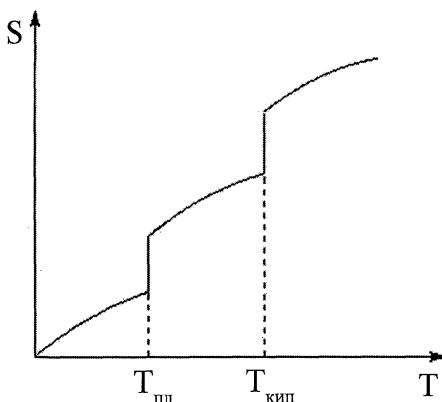


Рис. 3.1. Зависимость энтропии вещества от температуры

Учитывая это, рассчитать абсолютную энтропию любого вещества при любой температуре можно следующим образом:

$$S_T = \int_0^{T_{ns}} C_{P,ms} d \ln T + \frac{\Delta H_{ns}}{T_{ns}} + \int_{T_{ns}}^{T_{kun}} C_{P,sc} d \ln T + \frac{\Delta H_{usc}}{T_{kun}} + \int_{T_{kun}}^T C_{P,zas} d \ln T. \quad (3.9)$$

Величина ΔS_T° реакции определяется соотношением: $d\Delta S = \frac{\Delta C_p}{T} dT$.

Интегрируя в интервале температур от 298 до T получим:

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT. \quad (3.10)$$

Если принять $C_p = \text{const} = C_{p,298}^\circ$, то изменение энтропии в ходе химической реакции при заданной температуре T :

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \Delta C_{p,298}^\circ \ln \frac{T}{298}, \quad (3.11)$$

где ΔS_{298}° определяют по стандартным абсолютным энтропиям реагирующих веществ.

Третье начало термодинамики

Внутреннюю энергию системы можно условно представить в виде суммы двух величин "свободной" и "связанной" энергии. Возможность рассчитать величину "свободной" энергии, т.е. той части внутренней энергии системы, которую можно превратить в работу, дает **тепловая теорема Нернста**, называемая также третьим началом термодинамики.

Основные положения тепловой теоремы заключаются в следующем:

1. При абсолютном нуле температуры свободная энергия X равна теплоте процесса:

$$X_o = Q_o. \quad (3.12)$$

2. При температурах, близких к абсолютному нулю, теплоемкость системы равна нулю:

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{dX}{dT} = 0. \quad (3.13)$$

Одной из формулировок третьего начала термодинамики является также постулат Планка:

Энтропия идеального кристалла при абсолютном нуле равна нулю

Строго говоря, тепловая теорема Нернста и постулат Планка являются следствиями из второго начала термодинамики; но независимо от этого они имеют очень большое значение, позволяя рассчитывать абсолютную энтропию системы и, следовательно, величину свободной энергии системы.

Лекция 4

НАПРАВЛЕННОСТЬ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ. ЭНЕРГИЯ ГИББСА

Изменение энтропии однозначно определяет направление и предел самопроизвольного протекания процесса лишь для наиболее простых систем – изолированных. На практике же большей частью приходится иметь дело с системами, взаимодействующими с окружающей средой. Для характеристики процессов, протекающих в закрытых системах, были введены новые термодинамические функции состояния: **изобарно-изотермический потенциал (свободная энергия Гиббса)** и **изохорно-изотермический потенциал (свободная энергия Гельмгольца)**.

Поведение всякой термодинамической системы в общем случае определяется одновременным действием двух факторов – **энталпийного**, отражающего стремление системы к минимуму тепловой энергии, и **энтропийного**, отражающего противоположную тенденцию – стремление системы к максимальной неупорядоченности. Если для изолированных систем ($\Delta H = 0$) направление и предел самопроизвольного протекания процесса однозначно определяется величиной изменения энтропии системы ΔS , а для систем, находящихся при температурах, близких к абсолютному нулю ($S = 0$ либо $S = \text{const}$) критерием направленности самопроизвольного процесса является изменение энталпии ΔH , то для закрытых систем при температурах, не равных нулю, необходимо одновременно учитывать оба фактора. Направление и предел самопроизвольного протекания процесса в любых системах определяет более общий принцип минимума свободной энергии:

Самопроизвольно могут протекать только те процессы, которые приводят к снижению свободной энергии системы; система приходит в состояние равновесия, когда свободная энергия достигает минимального значения.

Для закрытых систем, находящихся в изобарно-изотермических либо изохорно-изотермических условиях свободная энергия принимает вид изобарно-изотермического либо изохорно-изотермического потенциалов (т.н. свободная энергия Гиббса и Гельмгольца соответственно). Данные функции называют иногда просто термодинамическими потенциалами, что не вполне строго, поскольку термодинамическими потенциалами являются также внутренняя энергия (изохорно-изэнтропный) и энталпия (изобарно-изэнтропный потенциал).

Рассмотрим закрытую систему, в которой осуществляется равновесный процесс при постоянных температуре и объеме. Выразим работу данного процесса, которую обозначим A_{\max} (поскольку работа процесса, проводимого равновесно, максимальна):

$$dA_{\max} = TdS - dU, \quad (4.1)$$

$$A_{\max} = T\Delta S - \Delta U. \quad (4.2)$$

Преобразуем выражение (4.2), сгруппировав члены с одинаковыми индексами:

$$A_{\max} = T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) = (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2). \quad (4.3)$$

Введя обозначение:

$$F = U - TS, \quad (4.4)$$

получаем:

$$A_{\max} = F_1 - F_2 = -\Delta F, \quad (4.5)$$

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S. \quad (4.6)$$

Функция $F = U - TS$ есть **изохорно-изотермический потенциал** (свободная энергия Гельмгольца), определяющий направление и предел самопроизвольного протекания процесса в закрытой системе, находящейся в изохорно-изотермических условиях.

Закрытую систему, находящуюся в изобарно-изотермических условиях, характеризует **изобарно-изотермический потенциал** G :

$$G = U + PV - TS = H - TS, \quad (4.7)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (4.8)$$

Поскольку $-\Delta F = A_{\max}$, можно записать:

$$-\Delta G = A_{\max} - P\Delta V = A'_{\max}. \quad (4.9)$$

Величину A'_{\max} называют **максимальной полезной работой** (максимальная работа за вычетом работы расширения). Основываясь на принципе минимума свободной энергии, можно сформулировать условия самопроизвольного протекания процесса в закрытых системах.

Условия самопроизвольного протекания процессов в закрытых системах:

Изобарно-изотермические ($P = \text{const}, T = \text{const}$):

$$\Delta G < 0, \quad dG < 0.$$

Изохорно-изотермические ($V = \text{const}, T = \text{const}$):

$$\Delta F < 0, \quad dF < 0.$$

Процессы, которые сопровождаются увеличением термодинамических потенциалов, протекают лишь при совершении работы извне над системой. В химии наиболее часто используется изобарно-изотермический потенциал, поскольку большинство химических (и биологических) процессов происходят при постоянном давлении. Для химических процессов величину ΔG можно рассчитать, зная ΔH и ΔS процесса, по уравнению (4.8), либо пользуясь таблицами стандартных термодинамических потенциалов образования веществ $\Delta G^{\circ}_{\text{обр}}$; в этом случае ΔG° реакции рассчитывается аналогично ΔH° по уравнению (4.10):

$$\Delta G^{\circ} = \sum (v_i \Delta G^{\circ}_{\text{обр}})_{\text{prod}} - \sum (v_i \Delta G^{\circ}_{\text{обр}})_{\text{исх}}. \quad (4.10)$$

Величина стандартного изменения изобарно-изотермического потенциала в ходе химической любой реакции ΔG°_{298} есть мера химического сродства исходных веществ. Основываясь на уравнении (4.8), можно оценить вклад энтальпийного и энтропийного факторов в величину ΔG и сделать некоторые обобщающие заключения о возможности самопроизвольного протекания химических процессов, основываясь на знаке величин ΔH и ΔS .

1. **Экзотермические реакции;** $\Delta H < 0$.

а) Если $\Delta S > 0$, то ΔG всегда отрицательно; экзотермические реакции, сопровождающиеся увеличением энтропии, всегда протекают самопроизвольно.

б) Если $\Delta S < 0$, реакция будет идти самопроизвольно при $\Delta H > T\Delta S$ (низкие температуры).

2. Эндотермические реакции; $\Delta H > 0$.

а) Если $\Delta S > 0$, процесс будет самопроизвольным при $\Delta H < T\Delta S$ (высокие температуры).

б) Если $\Delta S < 0$, то ΔG всегда положительно; самопроизвольное протекание эндотермических реакций, сопровождающихся уменьшением энтропии, невозможно.

При высоких температурах критерием осуществимости процесса является изменение энтропии ($\Delta S > 0$). Энтропийный фактор оказывает определяющее влияние на направление процессов растворения кристаллических веществ, идущих с поглощением теплоты ($\Delta H > 0$). В данном случае $\Delta S \gg 0$ и $|T\Delta S| \gg |\Delta H|$, следовательно, $\Delta G \approx -T\Delta S$ и $\Delta G < 0$.

При низких температурах для реакций со значительным тепловым эффектом $|\Delta H| \gg |T\Delta S|$ и $\Delta G \approx \Delta H$. Следовательно, $\Delta G < 0$, если $\Delta H < 0$ ($\Delta S > 0$ или $\Delta S < 0$). При низких температурах возможность самопроизвольного протекания реакции определяется изменением энталпии ($\Delta H < 0$).

Для большинства реакций, идущих при обычной температуре и атмосферном давлении $|\Delta H| \gg |T\Delta S|$, поэтому в этих условиях эндотермические реакции ($\Delta H > 0$) редко протекают самопроизвольно, в отличие от экзотермических ($\Delta H < 0$).

Изменение изобарно-изотермического потенциала в ходе химической реакции определяется следующим образом:

$$\Delta_r G_T = \Delta_r H_T - T\Delta_r S_T. \quad (4.11)$$

Или аналогично выражению для $\Delta_r H$ реакции (так как G – функция состояния):

$$\Delta_r G_T = \sum (n' \Delta_f G_{T_{\text{prod}}})_{\text{prod}} - \sum (n'' \Delta_f G_T)_{\text{usx}}. \quad (4.12)$$

Если значение ΔG реакции определяют в стандартных условиях, уравнение (4.11) принимает вид:

$$\Delta_r G_{298}^\circ = \sum (n' \Delta_f G_{298}^\circ)_{\text{prod}} - \sum (n'' \Delta_f G_{298}^\circ)_{\text{usx}}, \quad (4.13)$$

где $\Delta_f G_{298}^\circ$ – стандартный изобарный потенциал образования соединения, равный изменению изобарного потенциала реакции образования 1 моль этого соединения при стандартных условиях из простых веществ в стандартном состоянии.

Эта величина выражается в кДж/моль. Для простых веществ $\Delta_f G_{298}^\circ = 0$. Значение $\Delta_f G_{298}^\circ$ определяется, согласно (4.10), как:

$$\Delta_f G_{298}^\circ = \Delta_f H_{298}^\circ - T\Delta_f S_{298}^\circ, \quad (4.14)$$

где $\Delta_f H_{298}^\circ$ и $\Delta_f S_{298}^\circ$ – рассчитываются из справочных данных.

Пределом убыли свободной энергии Гиббса при самопроизвольном протекании процесса является ее минимальное значение, отвечающее состоянию равновесия. Такое состояние системы наиболее устойчиво, всякое отклонение от него требует затраты энергии.

Как было показано выше, протекание самопроизвольного процесса в термодинамической системе сопровождается уменьшением свободной энергии системы ($dG < 0$, $dF < 0$). Очевидно, что рано или поздно (напомним, что понятие "время" в термодинамике отсутствует) система достигнет минимума свободной энергии. Условием минимума некоторой функции $Y = f(x)$ является равенство нулю первой производной и положительный знак второй производной: $dY = 0$; $d^2Y > 0$. Таким образом, **условием термодинамического равновесия в закрытой системе является минимальное значение соответствующего термодинамического потенциала:**

Изобарно-изотермические, ($P = \text{const}$, $T = \text{const}$):

$$\Delta G = 0 \quad dG = 0 \quad d^2G > 0.$$

Изохорно-изотермические, ($V = \text{const}$, $T = \text{const}$):

$$\Delta F = 0 \quad dF = 0 \quad d^2F > 0.$$

Состояние системы с минимальной свободной энергией есть состояние термодинамического равновесия:

Термодинамическим равновесием называется такое термодинамическое состояние системы, которое при постоянстве внешних условий не изменяется во времени, причем эта неизменяемость не обусловлена каким-либо внешним процессом.

Таким образом, для изобарно-изотермического процесса термодинамическим условием состояния равновесия является равенство:

$$\Delta G = 0 \text{ или } \Delta H - T\Delta S = 0. \quad (4.15)$$

Лекция 5

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ. ФУНДАМЕНТАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ ГИББСА. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Термодинамическими потенциалами, или характеристическими функциями, называют термодинамические функции, которые содержат в себе всю термодинамическую информацию о системе. Наибольшее значение имеют четыре основных термодинамических потенциала:

- 1) внутренняя энергия $U(S, V)$;
- 2) энталпия $H(S, P) = U + PV$;
- 3) энергия Гельмгольца $F(T, V) = U - TS$;
- 4) энергия Гиббса $G(T, P) = H - TS = F + PV$.

В скобках указаны термодинамические параметры, которые получили название естественных переменных для термодинамических потенциалов. Все эти потенциалы имеют размерность энергии и все они не имеют абсолютного значения, поскольку определены с точностью до постоянной, которая равна внутренней энергии при абсолютном нуле.

Зависимость термодинамических потенциалов от их естественных переменных описывается основным уравнением термодинамики, которое объединяет первое и второе начала. Это уравнение можно записать в четырех эквивалентных формах:

$$dU = TdS - PdV, \quad (5.1)$$

$$dH = TdS + VdP, \quad (5.2)$$

$$dF = -PdV - SdT, \quad (5.3)$$

$$dG = VdP - SdT. \quad (5.4)$$

Эти уравнения записаны в упрощенном виде – только для закрытых систем, в которых совершается механическая работа.

Зная любой из четырех потенциалов как функцию естественных переменных, можно с помощью основного уравнения термодинамики найти все другие термодинамические функции и параметры системы.

Другой важный смысл термодинамических потенциалов состоит в том, что они позволяют предсказывать направление термодинамических процессов. Так, например, если процесс происходит при постоянных температуре и давлении, то неравенство, выражающее второй закон термодинамики:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}. \quad (5.5)$$

эквивалентно неравенству $dG_{P,T} \leq 0$ (мы учли, что при постоянном давлении ($\delta Q_P = dH$), где знак равенства относится к обратимым процессам, а неравенства – к необратимым). Таким образом, при необратимых процессах, протекающих при постоянных температуре и давлении, энергия Гиббса всегда уменьшается. Минимум энергии Гиббса достигается при равновесии.

Аналогично, любой термодинамический потенциал в необратимых процессах при постоянстве естественных переменных уменьшается и достигает минимума при равновесии (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Условия равновесия при различных термодинамических потенциалах

Потенциал	Естественные переменные	Условие самопроизвольности	Условие равновесия
U	$S = \text{const}, V = \text{const}$	$dU < 0$	$dU = 0, d^2U > 0$
H	$S = \text{const}, P = \text{const}$	$dH < 0$	$dH = 0, d^2H > 0$
F	$T = \text{const}, V = \text{const}$	$dF < 0$	$dF = 0, d^2F > 0$
G	$T = \text{const}, P = \text{const}$	$dG < 0$	$dG = 0, d^2G > 0$

Наибольшее значение в конкретных термодинамических расчетах имеют два последние потенциала – энергия Гельмгольца F и энергия Гиббса G , так как их естественные переменные наиболее удобны для химии. Другое (устаревшее) название этих функций – изохорно-изотермический и изобарно-изотермический потенциалы. Они имеют дополнительный физико-химический смысл. Уменьшение энергии Гельмгольца в каком-либо процессе при $T = \text{const}, V = \text{const}$ равно максимальной механической работе, которую может совершить система в этом процессе:

$$F_2 - F_1 = A_{\max} (= A_{\text{обр}}). \quad (5.6)$$

Таким образом, энергия F равна той части внутренней энергии ($U = F + TS$), которая может превратиться в работу.

Аналогично, уменьшение энергии Гиббса в каком-либо процессе при $T = \text{const}, P = \text{const}$ равно максимальной полезной (т.е., немеханической) работе, которую может совершить система в этом процессе:

$$G_1 - G_2 = A_{\text{пол}}. \quad (5.7)$$

Зависимость энергии Гельмгольца (Гиббса) от объема (давления) вытекает из основного уравнения термодинамики (5.3), (5.4):

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -P, \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V. \quad (5.8)$$

Зависимость этих функций от температуры можно описать с помощью основного уравнения термодинамики:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S, \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S. \quad (5.9)$$

или с помощью уравнения Гиббса-Гельмгольца:

$$\left(\frac{\partial (F/T)}{\partial T} \right)_V = -\frac{U}{T^2}, \left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right)_P = -\frac{H}{T^2}. \quad (5.10)$$

Расчет изменения функций F и G в химических реакциях можно проводить разными способами. Рассмотрим два из них на примере энергии Гиббса.

1. По определению, $G = H - TS$. Если продукты реакции и исходные вещества находятся при одинаковой температуре, то стандартное изменение энергии Гиббса в химической реакции равно:

$$\Delta_r G_T^\circ = \sum G_{\text{продукты}}^\circ - \sum G_{\text{реагенты}}^\circ = \Delta_r H_T^\circ - T \Delta_r S_T^\circ, \quad (5.11)$$

где тепловой эффект можно рассчитать с помощью стандартных энталпий образования, а стандартное изменение энтропии – по абсолютным энтропиям участников реакции.

2. Аналогично тепловому эффекту реакции, изменение энергии Гиббса можно рассчитать, используя энергию Гиббса образования веществ:

$$\Delta_r G_T^\circ = \sum \Delta_f G_T^\circ (\text{продукты}) - \sum \Delta_f G_T^\circ (\text{реагенты}). \quad (5.12)$$

В термодинамических таблицах обычно приводят абсолютные энтропии и значения термодинамических функций образования соединений из простых веществ при температуре 298 К и давлении 1 бар (стандартное состояние). Для расчета $\Delta_r G$ и $\Delta_r F$ при других условиях используют соотношения (5.8) – (5.10).

Все термодинамические потенциалы являются функциями состояния. Это свойство позволяет найти некоторые полезные соотношения между частными производными, которые называют **соотношениями Максвелла**.

Рассмотрим выражение (5.1) для внутренней энергии. Так как dU полный дифференциал, частные производные внутренней энергии по естественным переменным равны:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -P. \quad (5.13)$$

Если продифференцировать первое тождество по объему, а второе – по энтропии, то получатся перекрестные вторые частные производные внутренней энергии, которые равны друг другу.

Изменение энергии Гиббса при $T = \text{const}$:

$$\Delta G = \Delta F + \Delta(PV). \quad (5.14)$$

Для идеальных газов при $T = \text{const}$:

$$\Delta G = \Delta F + \Delta nRT, \quad (5.15)$$

где Δn – изменение числа молей газообразных веществ в ходе физико-химического процесса.

Изменение энергии Гиббса и Гельмгольца при нагревании (охлаждении) от T_1 до T_2 при постоянных давлениях или объеме выражаются в дифференциальной форме уравнениями (5.9) и в интегральной форме:

$$G_{T_2} - G_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} -SdT, \quad (5.16)$$

$$F_{T_2} - F_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} -SdT. \quad (5.17)$$

В небольшом интервале температур, если $C_p = \text{const}$, то:

$$G_2 - G_1 = \Delta G = (C_p - S_{T_1})(T_2 - T_1) - C_p T_2 \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (5.18)$$

Изменения энергий Гиббса и Гельмгольца при сжатии или расширении, когда $T = \text{const}$, выражаются в дифференциальной форме уравнениями (5.8) и

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P} \right)_T = \Delta V, \quad (5.19)$$

где ΔV – изменение объема в ходе физико-химического процесса; и в интегральной форме: для 1 моль идеальных газов:

$$F_2 - F_1 = \Delta F = RT \ln \frac{V_1}{V_2}, \quad (5.20)$$

$$G_2 - G_1 = RT \ln \frac{P_2}{P_1}. \quad (5.21)$$

Для конденсированных систем при умеренных давлениях:

$$G_2 - G_1 = V_{\kappa,\phi} (P_2 - P_1), \quad (5.22)$$

где $V_{\kappa,\phi}$ – объем конденсированной фазы.

Химический потенциал

Необходимо ввести понятие **химический потенциал**. Очевидно, что величина свободной энергии системы будет зависеть как от внешних условий (T, P или V), так и от природы и количества веществ, составляющих систему. В случае, если состав системы изменяется во времени (т.е. в системе протекает химическая реакция), необходимо учесть влияние изменения состава на величину свободной энергии системы. Введем в некоторую систему бесконечно малое количество dn_i молей i -го компонента; это вызовет бесконечно малое изменение термодинамического потенциала системы. Отношение бесконечно малого изменения величины свободной энергии системы к бесконечно малому количеству компонента, внесенному в систему, есть химический потенциал μ_i данного компонента в системе:

$$\mu_i = \left(\frac{dG_i}{dn_i} \right)_{P,T,J \neq i}, \quad (5.23)$$

$$\mu_i = \left(\frac{dF_i}{dn_i} \right)_{V,T,J \neq i}. \quad (5.24)$$

Химический потенциал компонента связан с его парциальным давлением или концентрацией следующими соотношениями:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i, \quad (5.25)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i, \quad (5.26)$$

здесь μ_i^0 – стандартный химический потенциал компонента ($P_i = 1$ атм, $C_i = 1$ моль/л).

Следовательно, химический потенциал любого из компонентов смеси пропорционален парциальному давлению газа или пара над этим компонентом.

Очевидно, что изменение свободной энергии системы можно связать с изменением состава системы следующим образом:

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots = \sum \mu_i dn_i, \quad (5.27)$$

$$dF = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots = \sum \mu_i dn_i. \quad (5.28)$$

Поскольку условием равновесия является минимум свободной энергии системы ($dG = 0$, $dF = 0$), можно записать:

$$\sum \mu_i dn_i = 0. \quad (5.29)$$

Фундаментальное уравнение Гиббса. Химические потенциалы

Если в системе происходит переход вещества из одной части ее в другую, удобнее рассматривать отдельные части как самостоятельные системы, масса которых меняется вследствие протекания в них химических или физических процессов. В этом случае изменение любой термодинамической функции будет зависеть не только от переменных P , V , T и S , но и от количества вещества, введенного в систему или выведенного из нее.

Если система содержит n_1 , n_2 , ... n_i молей соответствующих веществ, то любую экстенсивную функцию состояния, например G , следует считать в общем случае еще и функцией количества вещества в системе:

$$G = f(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i), \quad (5.30)$$

откуда:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n} dP + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} dn_i. \quad (5.31)$$

Введение некоторого количества dn_i моль i -го компонента при постоянном количестве других компонентов и постоянных T и P будет увеличивать значение энергии Гиббса G на величину:

$$dG_i = \mu_i dn_i, \quad (5.32)$$

где μ_i – коэффициент пропорциональности. Аналогичные изменения будут вызваны прибавлением других компонентов. Общее изменение dG можно представить соотношением:

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_k dn_k + VdP - SdT, \quad (5.33)$$

или

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i, \quad (5.34)$$

которое получило название **фундаментального уравнения Гиббса**.

Коэффициент пропорциональности в уравнении (5.32), получивший название **химического потенциала** (Дж. Гиббс, 1875), равен приращению энергии Гиббса (или любой другой характеристической функции) при увеличении массы данного вещества на 1 моль, если массы всех остальных веществ, температура и давление (или другие естественные переменные для других функций) остаются постоянными.

Химический потенциал называют еще **парциальной мольной энергией Гиббса**, поскольку последняя берется при постоянных P и T (как и другие парциальные величины по определению). И обозначают как:

$$\mu_i = \overline{G}_i. \quad (5.35)$$

Условием протекания самопроизвольных процессов при $P = \text{const}$, $T = \text{const}$ может служить неравенство:

$$\sum \mu_i d n_i < 0. \quad (5.36)$$

Лекция 6

АКТИВНОСТЬ, ФУГИТИВНОСТЬ. ЗАКОН ДЕЙСТВИЯ МАСС

Если концентрация растворенного вещества не превышает 0.1 моль/л, раствор неэлектролита обычно считают разбавленным. В таких растворах взаимодействие между молекулами растворителя существенно преобладает над взаимодействием между молекулами растворителя и растворенного вещества, поэтому последним обычно можно пренебречь. В случае более концентрированных растворов такое приближение неправомерно и для формального учета взаимодействия частиц растворителя и растворенного вещества, а также частиц растворенного вещества между собой, вводится эмпирическая величина, заменяющая концентрацию – **активность** (эффективная концентрация) a , связанная с концентрацией через **коэффициент активности** γ , который является мерой отклонения свойств реального раствора от идеального:

$$a = \gamma C. \quad (6.1)$$

Как правило, коэффициент активности меньше единицы (при малых концентрациях считают $\gamma = 1$ и $a = C$). Необходимо отметить, что активность компонента не прямо пропорциональна его концентрации – коэффициент активности уменьшается с увеличением концентрации.

Активность была предложена в 1907 году Льюисом как новая переменная, применение которой вместо концентрации позволяет использовать для описания свойств реальных растворов относительно простые уравнения, полученные для идеальных систем. Альтернативой этому пути является использование более сложных уравнений, учитывающих взаимодействие между частицами (например, уравнение Ван-дер-Ваальса).

Коэффициент активности служит мерой отклонения поведения раствора (или компонента раствора) от идеального. Отклонения от идеальности могут быть обусловлены различными химическими и физическими причинами – дипольные взаимодействия, поляризация, образование водородных связей, ассоциация, диссоциация, сольватация и др.

Исходя из понятия химического потенциала, активность компонента в растворе можно определить как величину, которую нужно подставить в выражения для химического потенциала компонента в идеальном растворе:

$$d\mu_i = RTd \ln x_i, \quad (6.2)$$

$$\mu_i = \mu_i^* + RTd \ln x_i, \quad (6.3)$$

где μ_i^* – химический потенциал чистого i -го компонента вместо мольной доли x , для того, чтобы получить действительное значение химического потенциала i -го компонента в реальном растворе:

$$d\mu_i = RTd \ln a_i, \quad (6.4)$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RTd \ln a_i, \quad (6.5)$$

где μ_i° – стандартный химический потенциал.

Размерность и величина активности зависит от используемого способа выражения концентрации – если a_x (активность при выражении концентрации как мольной доли) величина безразмерная, то a_c и a_m (для молярности и моляльности соответственно) – размерные величины, выражаются в моль/л и моль/кг.

Коэффициент активности в общем случае может быть как больше, так и меньше единицы (при этом говорят о положительных или отрицательных отклонениях от идеального поведения соответственно, или о положительных и отрицательных отклонениях от закона Рауля).

Фугитивность – величина, используемая для расчёта свойств реальных газов с помощью термодинамических соотношений, выведенных для идеальных газов. Введена Г. Льюисом в 1901. Фугитивность f данного газа (компонент газовой смеси) – такая функция давления P , температуры T (и концентрации каждого из компонентов смеси), подстановка которой вместо давления (парциального давления) в термодинамическое уравнение для идеального газа делает их справедливыми и для реального газа при рассматриваемых условиях. Хотя этот приём является формально-математическим, однако он продуктивен, так как применение более сложных уравнений состояния реальных газов, во-первых, связано со значительными вычислительными трудностями и, во-вторых, не может обеспечить необходимую точность, поскольку любое уравнение состояния реального газа справедливо лишь в определённом интервале значений P и T .

По-другому **фугитивность** называется **термодинамическая летучесть**; является величиной, количественно характеризующей способность вещества к выходу из данной фазы, но выражющей эту характеристику в единицах давления (отсюда и название: лат. *fugitivus* — убежавший, улетевший). Для жидкостей и твердых тел она связана с давлением насыщенного пара и становится равной ему, когда к пару применимы законы идеальных газов. Для идеального газа, чтобы найти, например, изменение энергий Гиббса при изотермическом процессе, надо просто решить задачу в соответствии с уравнением Менделеева – Клапейрона:

$$\Delta G_T = RT \ln \frac{P_2}{P_1}. \quad (6.6)$$

Заменяя давление фугитивностью, мы сохраняем простую математическую форму, которую имеют термодинамические зависимости для идеального газа.

Итак, новая функция определяется уравнением:

$$\Delta G_T = RT \ln \frac{f_2}{f_1}, \quad (6.7)$$

$$\Delta G_T = RT d \ln f, \quad (6.8)$$

$$G = RT d \ln f + \phi(T), \quad (6.9)$$

или

$$f = \phi(T) \exp \frac{G}{RT}. \quad (6.10)$$

Значения фугитивности при больших давлениях (и низких температурах) сильно отличаются от P . Так, при $T = 0^\circ\text{C}$ и $P = 1200$, $f(\text{CO}) = 2663$, при $T = 0^\circ\text{C}$,

$P = 100$, $f(\text{NH}_3) = 204$, а для N_2 при $T = -75^\circ\text{C}$, $P = 6000$, $f(\text{N}_2) = 106$, то есть фугитивность становится несоизмеримой с давлением.

Фугитивность характеризует отклонение от идеального состояния и, подобно давлению для идеального газа, может рассматриваться как мера рассеиваемости вещества. С приближением реального газа к идеальному состоянию f по величине приближается к P , так что для идеального газа при всех давлениях обе величины становятся равными, то есть:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{R} = 1. \quad (6.11)$$

Видно, что размерность f совпадает с размерностью P . Следует подчеркнуть, что замена P на f в уравнениях идеального газа при переходе к реальному справедлива только для изотермического процесса, так как в соответствии с (6.7) фугитивность является специфической изотермической функцией.

Для характеристики степени отклонения газа от идеального состояния вводят также величину:

$$\gamma = \frac{f}{P}, \quad (6.12)$$

где γ – коэффициент фугитивности.

Очевидно, для идеального газа он при любых условиях равен 1. Таким образом, отличие значения $\frac{f}{P}$ от 1 характеризует степень отклонения газа от идеального состояния. Роль фугитивности газа по отношению к его парциальному давлению аналогична роли активности компонента раствора по отношению к его концентрации.

Закон действия масс (ЗДМ).

Учение о равновесных состояниях – один из разделов термодинамики. Далее мы будем рассматривать частный случай термодинамического равновесного состояния – химическое равновесие. Как известно, многие химические реакции являются обратимыми, т.е. могут одновременно протекать в обоих направлениях – прямом и обратном. Если проводить обратимую реакцию в закрытой системе, то через некоторое время система придет в состояние химического равновесия – концентрации всех реагирующих веществ перестанут изменяться во времени. Необходимо отметить, что достижение системой состояния равновесия не означает прекращения процесса; химическое равновесие является **динамическим**, т.е. соответствует одновременному протеканию процесса в противоположных направлениях с одинаковой скоростью: Химическое равновесие является **подвижным** – всякое бесконечно малое внешнее воздействие на равновесную систему вызывает бесконечно малое изменение состояния системы; по прекращении внешнего воздействия система возвращается в исходное состояние. Ещё одним важным свойством химического равновесия является то, что система может самопроизвольно прийти в состояние равновесия с двух противоположных сторон. Иначе говоря, любое состояние, смежное с равновесным, является менее устойчивым, и переход в него из состояния равновесия всегда связан с

необходимостью затраты работы извне. Количественной характеристикой химического равновесия является константа равновесия, которая может быть выражена через равновесные концентрации C , парциальные давления P или мольные доли x реагирующих веществ.

Связь между равновесными концентрациями (или парциальными давлениями) веществ, участвующих в химической реакции, выражается **законом действия масс**. Н. Н. Бекетов в 1856 г. впервые показал, что “действие газа пропорционально давлению или массе”. Два года спустя К. Гульдберг и П. Ваге сформулировали закон действующих масс, согласно которому “химическое действие зависит от концентрации реагирующих веществ”.

Рассмотрим гомогенную газовую реакцию, протекающую при постоянных температуре и давлении:



В закрытой системе (при постоянстве ее массы) исчезновение dn_1 молей вещества B_1 , dn_2 – вещества B_2 и т.д. и появлении dn'_1 молей вещества B'_1 , dn'_2 молей вещества B'_2 и т.д. происходит пропорционально их стехиометрическим коэффициентам v_1, v_2, \dots и v'_1, v'_2, \dots соответственно.

Установим связь dn_j с v_j в виде соотношений:

$$dn_1 = v_1 d\xi, \quad dn_2 = v_2 d\xi, \quad (6.14)$$

$$dn'_1 = v'_1 d\xi, \quad dn'_2 = v'_2 d\xi, \quad (6.15)$$

откуда получим, что:

$$d\xi = \frac{dn_1}{v_1} = \frac{dn_2}{v_2} = \dots = \frac{dn'_1}{v'_1} = \frac{dn'_2}{v'_2} = \dots \quad (6.16)$$

Величина ξ , определяющая “пробе” реакции, была названа химической переменной. Так, при условии $d\xi = 0$ все $dn_j = 0$, а при $\Delta\xi = 1$ все $\Delta n_j = v_j$.

Изменение свободной энергии системы при $T = \text{const}$, $P = \text{const}$ равняется:

$$dG_{T,P} = \sum v'_j \mu'_j d\xi - \sum v_j \mu_j d\xi = \sum v_i \mu_i d\xi. \quad (6.17)$$

В выражении $\sum v_i \mu_i$ стехиометрические коэффициенты исходных веществ берут с отрицательным знаком.

Разделив обе части выражения (6.17) на $d\xi$, получим изменение энергии Гиббса при $\Delta\xi = 1$ (когда все вещества прореагируют в соответствии с их стехиометрическими коэффициентами) или, иными словами, получим значение свободной энергии реакции:

$$\Delta G_{T,P} = \sum v_i \mu_i. \quad (6.18)$$

Поставляя в это уравнение значение μ_i найдем, что:

$$\begin{aligned} \Delta G_{T,P} = \sum v_i \mu_i &= v'_1 \mu'_1 + v'_2 \mu'_2 + \dots + v'_n \mu'_n, \\ &+ \dots - v_1 \mu_1^0 - v_2 \mu_2^0 - \dots - v_n \mu_n^0, \end{aligned} \quad (6.19)$$

здесь P_i – парциальные неравновесные значения давлений отдельных компонентов в исходной смеси, подчиняющиеся закону Daltona (1801):

$$\sum P_i = P. \quad (6.20)$$

В свою очередь эти парциальные давления P_i связаны с общим давлением P через соотношение:

$$P_i = x_i P, \quad (6.21)$$

где x_i – мольная доля компонента в смеси:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}, \quad (6.22)$$

здесь n_i – число молей данного компонента в смеси, состоящей из $\sum n_i$ молей всех компонентов.

Группируя подобные члены в уравнении (6.19), получим соотношение:

$$\Delta G_{T,p} = \sum v_i \mu_i = \sum v_i \mu_i^0 + RT \ln \left[\frac{P_1^{v_1} P_2^{v_2} \dots}{P_1^{v_1} P_2^{v_2} \dots} \right], \quad (6.23)$$

или в более компактном виде:

$$\Delta G_{T,p} = \sum v_i \mu_i = \sum v_i \mu_i^0 + RT \ln \prod_i P_i^{v_i}. \quad (6.24)$$

При достижении состояния равновесия:

$$\Delta G_{T,p} = \sum v_i \mu_i = 0, \quad (6.25)$$

откуда

$$\ln \prod_i \left(P_i^{v_i} \right)_{\text{равн}} = \ln \left[\frac{P_1^{v_1} P_2^{v_2} \dots}{P_1^{v_1} P_2^{v_2} \dots} \right]_{\text{равн}} = -\frac{1}{RT} \sum v_i \mu_i^0. \quad (6.26)$$

При постоянной температуре

$$-\frac{1}{RT} \sum v_i \mu_i^0 = \text{const},$$

поэтому левая часть уравнения (6.26) тоже постоянная. Обозначим эту постоянную через $\ln K_p$ и перепишем уравнение (6.26) в виде:

$$\ln \prod_i \left(P_i^{v_i} \right)_{\text{равн}} = \ln \left[\frac{P_1^{v_1} P_2^{v_2} \dots}{P_1^{v_1} P_2^{v_2} \dots} \right]_{\text{равн}} = \ln K_p, \quad (6.27)$$

откуда

$$K_p = \left[\frac{P_1^{v_1} P_2^{v_2} \dots}{P_1^{v_1} P_2^{v_2} \dots} \right]_{\text{равн}}. \quad (6.28)$$

Постоянная K_p называется **константой равновесия**. Ее величина характеризует равновесие системы, возникающее при протекании в ней равновесных химических реакций. Она зависит только от температуры и не зависит от давления (при не очень высоких давлениях).

Соотношение (6.28), связывающее парциальные равновесные давления компонентов в выражении константы равновесия K_p , носит название **закона действующих масс (ЗДМ)**. Этот закон показывает, что величина константы равновесия не зависит от того, какие компоненты применяются в качестве исходных веществ и в каких относительных количествах они введены в реакцию. Однако нельзя изменить концентрацию ни одного из компонентов без того, чтобы

это не повлекло за собой такого изменения концентрации всех остальных компонентов, которое приводит к прежнему численному значению константы равновесия при данных условиях.

ЗДМ можно вывести из уравнения $\sum v_i \mu_i = 0$, если химические потенциалы выразить как функции концентраций, парциальных давлений и т.д. компонентов, участвующих в реакции:

$$\mu_i = G_{iT} + RT \ln C_i, \quad (6.29)$$

$$\mu_i = G'_{iT} + RT \ln P_i \text{ -- если компоненты -- идеальные газы,} \quad (6.30)$$

$$\mu_i = G''_{iT} + RT \ln N_i, \quad (6.31)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i \text{ -- если компоненты -- реальные газы,} \quad (6.32)$$

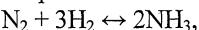
$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln N_i \text{ -- если компоненты -- идеальные растворы,} \quad (6.33)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \text{ -- если компоненты -- реальные растворы.} \quad (6.34)$$

Если газ -- реальный, то таким же путем получим:

$$K_f = \frac{f_1^{v_1} f_2^{v_2} \cdots}{f_1^{v_1} f_2^{v_2} \cdots}; K_f \rightarrow K_p \text{ при } P \rightarrow 0. \quad (6.35)$$

В применении к конкретной химической реакции синтеза аммиака:



$$K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 P_{N_2}}; K_f = \frac{f_{NH_3}^2}{f_{H_2}^3 f_{N_2}}.$$

Вид выражения для K_p и ее числовое значение зависят от того, в каком направлении и для каких количеств записано стехиометрическое уравнение реакции:



$$K'_p = \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2} P_{N_2}^{1/2}} = \sqrt{K_p}, \quad K''_p = \frac{P_{N_2}^2 P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} = \frac{1}{K_p}.$$

Необходимо различать константы равновесия, выраженные разными способами, так как их числовые значения неодинаковы. K выражают: через P_i , C_i , N_i .

$$K_p = \prod_i p_i^{v_i}; K_C = \prod_i c_i^{v_i}; K_N = \prod_i N_i^{v_i}.$$

Связь между ними можно установить, используя уравнения для идеальной газовой смеси:

$$P_i = C_i RT \Rightarrow K_p = K_C (RT)^{\Delta v}, \quad (6.36)$$

$$P_i = N_i P \Rightarrow K_p = K_N P^{\Delta v}, \quad (6.37)$$

$$\Delta v = v'_1 + v'_2 + \dots - v_1 - v_2 - \dots \quad (6.38)$$

Так как K_p не зависит от P (для идеальных газов), то и K_C от него не зависит. K_N же зависит от P и не зависит от исходных количеств компонентов.

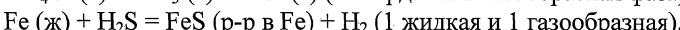
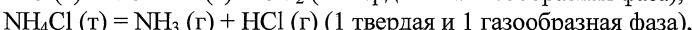
Если $\Delta v = 0$, т.е. реакция протекает без изменения числа молекул, то $K_p = K_C = K_N$.

Для реакций в смеси в реальном растворе вместо парциального давления и концентрации используют соответственно фугитивность f_i и активность a_i :

$$K_a = \prod a_i^{v_i}$$

ЗДМ для гетерогенных химических равновесий

Гетерогенными химическими равновесиями называются равновесные состояния для реакций, участники которых находятся в нескольких фазах. Примеры – равновесия реакций:



Условие химического равновесия $\sum v_i \mu_i = 0$ сохраняет свое значение и для гетерогенного химического равновесия. Исходя из него, найдем выражение для ЗДМ. Допустим, что в реакции участвуют компоненты A_i газовой смеси с парциальными давлениями P_i (летучестью f_i) и компоненты B_k растворов (одного или нескольких жидких или твердых) с мольными долями N_k (активностями a_k):

$$v_1 A_1 + v_2 A_2 + \dots + \rho_1 B_1 + \rho_2 B_2 + \dots = v'_1 A'_1 + v'_2 A'_2 + \dots + \rho'_1 B'_1 + \rho'_2 B'_2 + \dots$$

Разобьем сумму химических потенциалов на две суммы – для газообразных участников (индекс i) и для компонентов жидких и твердых растворов (индекс k):

$$\sum_i v_i \mu_i + \sum_k \rho_k \mu_k = 0.$$

Используя уравнения (6.32) и (6.34) и дальнейшие преобразования получим:

$$K_{f,a} = \frac{f'_1^{v'_1} \cdot f'_2^{v'_2} \cdots a'_1^{\rho'_1} \cdot a'_2^{\rho'_2} \cdots}{f_1^{v_1} \cdot f_2^{v_2} \cdots a_1^{\rho_1} \cdot a_2^{\rho_2} \cdots} = f(T, P) \approx f(T). \quad (6.39)$$

Это уравнение – **наиболее общее выражение ЗДМ для химических реакций**, протекающих между веществами, находящимися в разных фазовых состояниях.

Если газовая смесь есть идеальный раствор идеальных газов, где $f_i = P_i$, а конденсированные фазы представляют собой также идеальные растворы, в которых $a_k = N_k$, то:

$$K_{f,a} = K_{pN} = \frac{P'_1^{v'_1} \cdot P'_2^{v'_2} \cdots N'_1^{\rho'_1} \cdot N'_2^{\rho'_2} \cdots}{P_1^{v_1} \cdot P_2^{v_2} \cdots N_1^{\rho_1} \cdot N_2^{\rho_2} \cdots}. \quad (6.40)$$

Очень часто твердые, а иногда и жидкие фазы, участвующие в реакции, являются практически чистыми индивидуальными соединениями, активность и химический потенциал которых зависят только от T . При $T = \text{const}$, $a_k = \text{const}$, $N_k = 1$ и эти величины могут быть включены в константу равновесия. Если так обстоит дело для всех конденсированных фаз, участвующих в реакции, то уравнения ЗДМ включают только летучести (P_i) газообразных участников реакции.

Так, для реакции $\text{FeO}(\text{т}) + \text{H}_2 = \text{Fe}(\text{т}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$ при высоких температурах:

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}. \quad (6.41)$$

Для реакции $\text{CaCO}_3(\text{т}) = \text{CaO}(\text{т}) + \text{CO}_2$,

$$K_p = P_{\text{CO}_2}.$$

Гетерогенная реакция получения генераторного газа



имеет важнейшее техническое значение. Равновесие этой реакции определяет состав газов в процессах горения при недостатке O_2 . В металлургических процессах эта реакция определяет ход восстановления металлических окислов в различных температурных зонах металлургических печей:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{N^2 P}{1 - N}, \quad (6.42)$$

здесь N – мольная доля CO в равновесной смеси. Равновесие этой реакции зависит от T и P . При $P = 1$ атм и $T > 1200^\circ\text{C}$ газовая фаза состоит почти нацело из CO, а при $T < 700^\circ\text{C}$ является почти чистой CO_2 . Таким образом, CO при комнатной температуре термодинамически неустойчива и существует только вследствие ничтожной скорости реакции $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ при этих температурах. Повышение давления смещает равновесие реакции влево (в соответствии с общим правилом смещения равновесия).

Лекция 7

ИЗОБАРНЫЙ И ИЗОХОРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛЫ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ. ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ УСЛОВИЙ НА ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

В общем виде условие химического равновесия можно записать следующим образом:

$$\sum n_i \mu_i = 0. \quad (7.1)$$

Выражение (7.1) носит название уравнения Гиббса – Дюгема. Подставив в него зависимость химического потенциала от концентрации, получаем:

$$\sum n_i \mu_i = \sum n_i \mu_i^o + RT \sum n_i \ln C_i = \sum n_i \mu_i^o + RT \ln \frac{C_M^m C_N^n}{C_A^a C_B^b}. \quad (7.2)$$

Поскольку $\sum n_i \mu_i = \Delta F$, а $\sum n_i \mu_i^o = \Delta F_{298}^o$, получаем:

$$\Delta F = \Delta F_{298}^o + RT \ln \frac{C_M^m C_N^n}{C_A^a C_B^b}. \quad (7.3)$$

Для изобарно-изотермического процесса аналогичным образом можно получить:

$$\Delta G = \Delta G_{298}^o + RT \ln \frac{P_M^m P_N^n}{P_A^a P_B^b}. \quad (7.4)$$

Полученные нами выражения (7.3) – (7.4) есть **изотерма химической реакции**. Если система находится в состоянии химического равновесия, то изменение термодинамического потенциала равно нулю; получаем:

$$\Delta F_{298}^o = -RT \ln \frac{C_M^m C_N^n}{C_A^a C_B^b} = -RT \ln K_c, \quad (7.5)$$

$$\Delta G_{298}^o = -RT \ln \frac{P_M^m P_N^n}{P_A^a P_B^b} = -RT \ln K_p, \quad (7.6)$$

здесь c_i и p_i – **равновесные** концентрации и парциальные давления исходных веществ и продуктов реакции (в отличие от неравновесных C_i и P_i в уравнениях (7.3) – (7.4)).

Поскольку для каждой химической реакции стандартное изменение термодинамического потенциала ΔF_{298}^o и ΔG_{298}^o есть строго определенная величина, то произведение равновесных парциальных давлений (концентраций), введенных в степень, равную стехиометрическому коэффициенту при данном веществе в уравнении химической реакции (стехиометрические коэффициенты при исходных веществах принято считать отрицательными) есть некоторая константа, называемая **константой равновесия**. Уравнения (7.5) – (7.6) показывают связь константы равновесия со стандартным изменением свободной энергии в ходе реакции. Уравнение изотермы химической реакции связывает величины реальных концентраций (давлений) реагентов в системе, стандартного изменения термодинамического потенциала в ходе реакции и изменения

термодинамического потенциала при переходе из данного состояния системы в равновесное. Знак ΔG (ΔF) определяет возможность самопроизвольного протекания процесса в системе. При этом ΔG_{298}^o (ΔF_{298}^o) равно изменению свободной энергии системы при переходе из стандартного состояния ($P_i = 1$ атм, $C_i = 1$ моль/л) в равновесное. Уравнение изотермы химической реакции позволяет рассчитать величину ΔG (ΔF) при переходе из любого состояния системы в равновесное, т.е. ответить на вопрос, будет ли химическая реакция протекать самопроизвольно при данных концентрациях C_i (давлениях P_i) реагентов:

$$\Delta F = \Delta F_{298}^o + RT \ln \frac{C_M^m C_N^n}{C_A^a C_B^b} = RT \ln \frac{C_M^m C_N^n}{C_A^a C_B^b} - RT \ln K_C, \quad (7.7)$$

$$\Delta G = \Delta G_{298}^o + RT \ln \frac{P_M^m P_N^n}{P_A^a P_B^b} = RT \ln \frac{P_M^m P_N^n}{P_A^a P_B^b} - RT \ln K_p. \quad (7.8)$$

Если изменение термодинамического потенциала меньше нуля, процесс в данных условиях будет протекать самопроизвольно.

Изобарный потенциал системы, в которой химическая реакция протекает неравновесно, изменяется: $\sum v_i \mu_i < 0$. Найдем это изменение. Обозначим: P_i – исходные парциальные давления компонентов в неравновесной смеси:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial \chi} \right)_{P,T} &= \sum v_i \mu_i; \quad \mu_i = G'_i(T) + RT \ln P_i, \\ \left(\frac{\partial G}{\partial \chi} \right)_{P,T} &= \sum v_i G'_i(T) + RT \sum v_i \ln P_i. \end{aligned} \quad (7.9)$$

Первый член правой части уравнения $\sum v_i G'_i(T)$ одинаков для всех состояний данной реакции – равновесных и неравновесных. Следовательно, можно подставить его значение из уравнения, приведенного ранее при выводе ЗДМ (см. предыдущую лекцию):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \chi} \right)_{P,T} = -RT \ln K_p + RT \sum v_i \ln P_i. \quad (7.10)$$

Если смесь компонентов реакции с парциальными давлениями P_i имеет настолько большую массу, что изменение масс компонентов на величины v_i практически не изменяет парциальных давлений, то в уравнении можно заменить

$\left(\frac{\partial G}{\partial \chi} \right)_{P,T}$ равной ей величиной $\left(\frac{\Delta G}{\Delta \chi} \right)_{P,T}$. Предположим $\Delta \chi = 1$, получим:

$$\Delta G_{P,T} = \left(\frac{\partial G}{\partial \chi} \right)_{P,T} = -RT \ln K_p + RT \sum v_i \ln P_i. \quad (7.11)$$

Это **уравнение изотермы химической реакции**. Здесь ΔG – изменение изобарного потенциала системы при химическом превращении такого числа молей реагирующих веществ, которое соответствует стехиометрическому уравнению реакции. ΔG называется **изобарным потенциалом реакции**.

Если исходные парциальные давления всех участников реакции $P_i = 1$, то

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -RT \ln K_p, \quad (7.12)$$

где ΔG_{298}° – стандартный изобарный потенциал реакции.

Аналогично:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \chi} \right)_{V,T} = \sum v_i \mu_i, \quad \mu_i = G_i(T) + RT \ln C_i,$$

где C_i – исходная концентрация реагирующих веществ.

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \chi} \right)_{V,T} = \sum v_i G_i(T) + RT \sum v_i \ln C_i. \quad (7.13)$$

В состоянии равновесия :

$$\sum v_i \mu_i = 0, \quad \sum v_i G_i(T) + RT \sum v_i \ln c_i = 0,$$

здесь c_i – равновесная концентрация.

$$\sum v_i \ln c_i = - \frac{\sum v_i G_i(T)}{RT} \quad \sum v_i G_i(T) = -RT \ln K_c,$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \chi} \right)_{V,T} = -RT \ln K_c + RT \sum v_i \ln C_i. \quad (7.14)$$

Аналогично $\left(\frac{\partial F}{\partial \chi} \right)_{V,T}$ заменяем на $\left(\frac{\Delta F}{\Delta \chi} \right)_{V,T}$; $\Delta \chi = 1$:

$$\Delta F_{V,T} = -RT \ln K_c + RT \sum v_i \ln C_i. \quad (7.15)$$

ΔF называют изохорным потенциалом химической реакции или свободной энергией химической реакции.

Если исходные концентрации $C_i = 1$, то

$$\Delta F_{298}^{\circ} = -RT \ln K_p, \quad (7.16)$$

где ΔF_{298}° – стандартный изохорный потенциал реакции, $\Delta G_{p,T} = \Delta F_{V,T}$, так как каждая из обеих величин равна $\sum v_i \mu_i$.

Влияние внешних условий на химическое равновесие

При постоянстве внешних условий система может находиться в состоянии равновесия сколь угодно долго. Если изменить эти условия (т.е. оказать на систему какое-либо внешнее воздействие), равновесие нарушается; в системе возникает самопроизвольный процесс, который продолжается до тех пор, пока система опять не достигнет состояния равновесия (уже при новых условиях). Рассмотрим, как влияют на положение равновесия некоторые факторы.

Влияние давления и концентрации

Рассмотрим несколько возможных случаев смещения равновесия.

1. В систему добавлено исходное вещество.

В этом случае:

$$\frac{C_M^m C_N^n}{C_A^a C_B^b} < K_p, \quad \frac{P_M^m P_N^n}{P_A^a P_B^b} < K_p.$$

По уравнению изотермы химической реакции (7.7) – (7.8) получаем: $\Delta F < 0$; $\Delta G < 0$. В системе возникнет самопроизвольный химический процесс, направленный в сторону расходования исходных веществ и образования продуктов реакции (химическое равновесие смещается вправо).

2. В систему добавлен продукт реакции.

В этом случае:

$$\frac{C_M^m C_N^n}{C_A^a C_B^b} > K_C, \quad \frac{P_M^m P_N^n}{P_A^a P_B^b} > K_P.$$

Согласно уравнению изотермы химической реакции, $\Delta F > 0$; $\Delta G > 0$. Химическое равновесие будет смещено влево (в сторону расходования продуктов реакции и образования исходных веществ).

3. Изменено общее давление (для реакций в газовой фазе).

Парциальные давления всех компонентов P_i в этом случае изменяются в одинаковой степени; направление смещения равновесия будет определяться суммой стехиометрических коэффициентов Δn .

Учитывая, что парциальное давление газа в смеси равно общему давлению, умноженному на мольную долю компонента в смеси ($P_i = P X_i$), изотерму реакции можно переписать в следующем виде (здесь $\Delta n = \sum (n_i)_{\text{прод}} - \sum (n_i)_{\text{исх}}$):

$$\Delta G = \Delta G_{298}^\circ + RT \ln \frac{P_M^m P_N^n}{P_A^a P_B^b} = \Delta G_{298}^\circ + \Delta n RT \ln \frac{X_M^m X_N^n}{X_A^a X_B^b}, \quad (7.17)$$

$$\Delta G = \Delta G_{298}^\circ + \Delta n RT \ln(PK_X). \quad (7.18)$$

Примем, что $P_2 > P_1$. В этом случае, если $\Delta n > 0$ (реакция идет с увеличением числа молей газообразных веществ), то $\Delta G > 0$; равновесие смещается влево. Если реакция идет с уменьшением числа молей газообразных веществ ($\Delta n < 0$), то $\Delta G < 0$; равновесие смещается вправо. Иначе говоря, увеличение общего давления смещает равновесие в сторону процесса, идущего с уменьшением числа молей газообразных веществ. Уменьшение общего давления газов в смеси ($P_2 < P_1$) будет смещать равновесие в сторону реакции, идущей с увеличением числа молей газообразных веществ.

Необходимо отметить, что изменение концентрации или давления, смещающая равновесие, не изменяет величину константы равновесия, которая зависит только от природы реагирующих веществ и температуры.

Влияние температуры на положение равновесия

Повышение либо понижение температуры означает приобретение либо потерю системой энергии и, следовательно, должно изменять величину константы равновесия.

Запишем уравнение (7.6) в следующем виде:

$$RT \ln K_p = -\Delta G_{298}^\circ = -\Delta H_{298}^\circ + T\Delta S_{298}^\circ, \quad (7.19)$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_{298}^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_{298}^\circ}{R}. \quad (7.20)$$

Продифференцировав выражение (7.20) по температуре, получаем для зависимости константы равновесия от температуры уравнение (7.21) – **изобару Вант-Гоффа**:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_{298}^{\circ}}{RT^2}. \quad (7.21)$$

Рассуждая аналогичным образом, для процесса, проходящего в изохорных условиях, можно получить **изохору Вант-Гоффа**:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U_{298}^{\circ}}{RT^2}. \quad (7.22)$$

Изобара и изохора Вант-Гоффа связывают изменение константы химического равновесия с тепловым эффектом реакции в изобарных и изохорных условиях соответственно. Очевидно, что чем больше по абсолютной величине тепловой эффект химической реакции, тем сильнее влияет температура на величину константы равновесия. Если реакция не сопровождается тепловым эффектом, то константа равновесия не зависит от температуры.

Экзотермические реакции: $\Delta H_{298}^{\circ} < 0$ ($\Delta U_{298}^{\circ} < 0$). В этом случае, согласно (7.21) и (7.22), температурный коэффициент логарифма константы равновесия отрицателен. Повышение температуры уменьшает величину константы равновесия, т.е. смещает равновесие влево.

Эндотермические реакции: $\Delta H_{298}^{\circ} > 0$ ($\Delta U_{298}^{\circ} > 0$). В этом случае температурный коэффициент логарифма константы равновесия положителен; повышение температуры увеличивает величину константы равновесия (смещает равновесие вправо).

Графики зависимостей константы равновесия от температуры для экзотермических и эндотермических реакций приведены на рис. 7.1.

Действие рассмотренных нами факторов (давления, концентрации и температуры), равно как и любых других, на систему, находящуюся в состоянии равновесия, обобщает **принцип смещения равновесия**, называемый также **принципом Ле Шателье – Брауна**:

Если на систему, находящуюся в состоянии истинного равновесия, оказывается внешнее воздействие, то в системе возникает самопроизвольный процесс, компенсирующий данное воздействие.

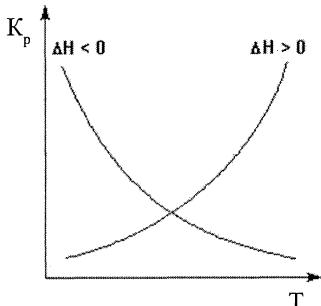


Рис. 7.1. Зависимость константы равновесия от температуры

Принцип Ле Шателье – Брауна является одним из следствий второго начала термодинамики и применим к любым макроскопическим системам, находящимся в состоянии истинного равновесия.

Зависимость химического равновесия от температуры

С изменением T положение равновесия химической реакции смещается. Поэтому константа равновесия является функцией T .

В соответствии с принципом подвижного равновесия можно установить **качественное правило смещения химического равновесия** с изменением T . При повышении температуры δT смещение равновесия должно сопровождаться увеличением энтропии; так как $(\delta T)_P (\mathcal{D})_T > 0$, то химическое равновесие при повышении T должно сместиться в сторону эндотермической реакции, а при понижении T – в том направлении, в котором протекает экзотермическая реакция.

Выражение для **количественной зависимости химического равновесия от T** можно получить, исходя из двух уравнений:

- уравнения изотермы реакции Вант-Гоффа для изобарного потенциала химической реакции:

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \sum v_i \ln P_i, \quad (7.23)$$

где P_i – исходные парциальные давления участников реакции постоянны;

- уравнения максимальной работы Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P. \quad (7.24)$$

Подставим уравнение (7.23) в $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P$ и преобразуя получим в итоге уравнение изобары химической реакции Вант-Гоффа:

$$P = \text{const}: \frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} = -\frac{\bar{Q}_p}{RT^2}. \quad (7.25)$$

Аналогично из уравнений (7.15) и $\Delta F = \Delta U + T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V$ можно получить

уравнение изохоры химической реакции Вант-Гоффа:

$$V = \text{const}: \frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} = -\frac{\bar{Q}_v}{RT^2}. \quad (7.26)$$

Эти уравнения в дифференциальной форме показывают зависимость константы равновесия в смеси идеальных газов от T . Если реакция протекает в смеси реальных газов, то K_p заменяется на K_f ; K_C – на K_a , если реакция протекает в неидеальном растворе.

Эти уравнения позволяют предвидеть зависимость константы равновесия от T если $\Delta H > 0$, то $\frac{d \ln K_p}{dT} > 0$, т.е. K_p растет с ростом T .

Если интервал температур небольшой, то $\Delta H = \text{const}$.

$$d \ln K_p = \frac{\Delta H}{RT^2} dT, \quad (7.27)$$

$$\ln \frac{K_{P_2}}{K_{P_1}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}. \quad (7.28)$$

Если знаем ΔH и K_{P_1} (K_{P_2}) то можем рассчитать K_{P_2} (K_{P_1}), если T_1 и T_2 не слишком различаются.

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + \text{const}, \quad \operatorname{tg} \alpha = -\frac{\Delta H}{R}.$$

В общем случае $\Delta H \neq \text{const}$, необходимо учесть зависимость ΔH от T , которая дается уравнением Кирхгоффа:

$$\Delta H_T = \Delta H_\circ + \int_0^T \sum n_i C_{P,i} dT, \quad (7.29)$$

где ΔH_\circ – постоянная интегрирования уравнения Кирхгоффа и не имеет физического значения теплоты реакции при $T = 0$. Используя уравнения (2.16) или (2.17) для расчета теплоёмкости и преобразовывая в итоге получим:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_\circ}{RT} + \frac{a}{R} \ln T + \frac{b}{R} T + \frac{c}{R} T^2 + \dots + \text{const}.$$

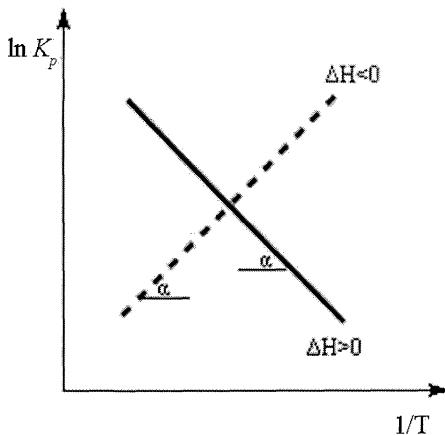


Рис. 7.2. Логарифмическая зависимость константы равновесия от обратной температуры

Чтобы найти const , нужно знать (экспериментально определить) K_p для одной T .

$$\Delta G_{298}^\circ = -RT \ln K_p, \quad (7.30)$$

где ΔG_{298}° – стандартный изобарный потенциал реакции – если $P_i = 1$ – парциальные давления всех участников реакции в исходной смеси.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ,$$

где индекс $^\circ$ означает, что величины стандартные; T – любая.

$-RT \ln K_p = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ$ при $T = \text{const}$,

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}. \quad (7.31)$$

Сравнение уравнений для $\ln K_p$ показывает, что $\Delta H = \Delta H^\circ$ в уравнении изобары химической реакции $\operatorname{tg} \alpha = -\frac{\Delta H^\circ}{R}$; $\text{const} = \frac{\Delta S^\circ}{R} \Rightarrow$
 $\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_{298}^\circ}{RT^2}$ – уравнение изобары.

Лекция 8

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Законы химической термодинамики позволяют определить направление и предел протекания возможного при данных условиях химического процесса, а также его энергетический эффект. Однако термодинамика не может ответить на вопросы о том, как осуществляется данный процесс и с какой скоростью. Эти вопросы – механизм и скорость химической реакции – и являются предметом химической кинетики.

Скорость химической реакции

Дадим определение основному понятию химической кинетики – скорости химической реакции:

Скорость химической реакции есть число элементарных актов химической реакции, происходящих в единицу времени в единице объема (для гомогенных реакций) или на единице поверхности (для гетерогенных реакций).

Скорость химической реакции есть изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени.

Первое определение является наиболее строгим; из него следует, что скорость химической реакции можно также выражать как изменение во времени любого параметра состояния системы, зависящего от числа частиц какого-либо реагирующего вещества, отнесенное к единице объема или поверхности – электропроводности, оптической плотности, диэлектрической проницаемости и т.д. и т.п. Однако наиболее часто в химии рассматривается зависимость концентрации реагентов от времени. В случае односторонних (необратимых) химических реакций (здесь и далее рассматриваются только односторонние реакции) очевидно, что концентрации исходных веществ во времени постоянно уменьшаются ($\Delta C_{\text{исх}} < 0$), а концентрации продуктов реакции увеличиваются ($\Delta C_{\text{прод}} > 0$). Скорость реакции считается положительной, поэтому математически определение *средней скорости реакции* в интервале времени Δt записывается следующим образом:

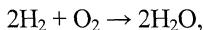
$$V_{\text{ср}} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}. \quad (8.1)$$

В различных интервалах времени средняя скорость химической реакции имеет разные значения; **истинная (мгновенная) скорость реакции** определяется как производная от концентрации по времени:

$$V_{\text{ист}} = \pm \frac{dC}{dt}. \quad (8.2)$$

Графическое изображение зависимости концентрации реагентов от времени есть кинетическая кривая.

Необходимо отметить, что в том случае, если стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции неодинаковы, величина скорости реакции будет зависеть от того, изменение концентрации какого реагента определялось. Очевидно, что в реакции:



концентрации водорода, кислорода и воды изменяются в различной степени: $\Delta C(\text{H}_2) = \Delta C(\text{H}_2\text{O}) = 2 \Delta C(\text{O}_2)$ (рис. 8.1).

Скорость химической реакции зависит от множества факторов: природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, природы растворителя и т.д.

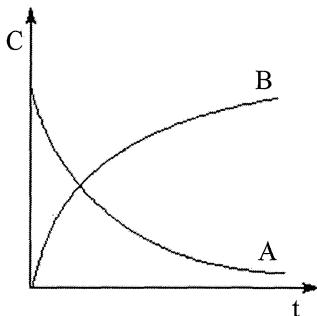


Рис. 8.1. Кинетические кривые для исходных веществ (A) и продуктов реакции (B)

Истинную скорость реакции можно определить графически, проведя касательную к кинетической кривой (рис. 8.2); истинная скорость реакции в данный момент времени равна по абсолютной величине тангенсу угла наклона касательной:

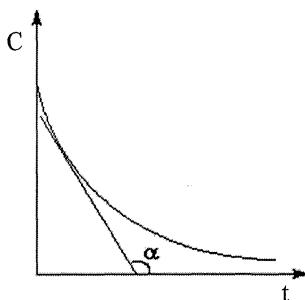


Рис. 8.2. Графическое определение $V_{ист}$

$$V_{ист} = \pm \frac{dC}{dt} = \pm \tan \alpha. \quad (8.3)$$

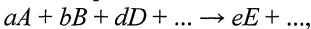
Кинетическое уравнение химической реакции. Порядок реакции.

Одной из задач, стоящих перед химической кинетикой, является определение состава реакционной смеси (т.е. концентраций всех реагентов) в любой момент времени, для чего необходимо знать зависимость скорости реакции от концентраций. В общем случае, чем больше концентрации реагирующих веществ,

тем больше скорость химической реакции. В основе химической кинетики лежит т. н. **основной постулат химической кинетики**:

Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в некоторых степенях.

Т.е. для реакции



можно записать:

$$V = kC_A^x C_B^y C_D^z. \quad (8.4)$$

Коэффициент пропорциональности k есть **константа скорости химической реакции**. Константа скорости численно равна скорости реакции при концентрациях всех реагирующих веществ, равных 1 моль/л.

Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ определяется экспериментально и называется **кинетическим уравнением химической реакции**. Очевидно, что для того, чтобы записать кинетическое уравнение, необходимо экспериментально определить величину константы скорости и показателей степени при концентрациях реагирующих веществ. Показатель степени при концентрации каждого из реагирующих веществ в кинетическом уравнении химической реакции (в уравнении (8.4) соответственно x , y и z) есть **частный порядок реакции** по данному компоненту. Сумма показателей степени в кинетическом уравнении химической реакции ($x + y + z$) представляет собой **общий порядок реакции**. Следует подчеркнуть, что порядок реакции определяется только из экспериментальных данных и не связан со стехиометрическими коэффициентами при реагентах в уравнении реакции. Стхиометрическое уравнение реакции представляет собой уравнение материального баланса и никоим образом не может определять характера протекания этой реакции во времени.

В химической кинетике принято классифицировать реакции по величине общего порядка реакции. Рассмотрим зависимость концентрации реагирующих веществ от времени для необратимых (односторонних) реакций нулевого, первого и второго порядков.

Реакции нулевого порядка

Для реакций нулевого порядка кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$V = k_0. \quad (8.5)$$

Скорость реакции нулевого порядка постоянна во времени и не зависит от концентраций реагирующих веществ; это характерно для многих гетерогенных (идущих на поверхности раздела фаз) реакций в том случае, когда скорость диффузии реагентов к поверхности меньше скорости их химического превращения.

Реакции первого порядка

Рассмотрим зависимость от времени концентрации исходного вещества A для случая реакции первого порядка $A \rightarrow B$. Реакции первого порядка характеризуются кинетическим уравнением вида (8.6). Подставим в него выражение (8.2):

$$V = k_1 C_A, \quad (8.6)$$

$$V = k_1 C_A = -\frac{dC}{dt}. \quad (8.7)$$

После интегрирования выражения (8.7) получаем:

$$\ln C = -kt + g. \quad (8.8)$$

Константу интегрирования g определим из начальных условий: в момент времени $t = 0$ концентрация C равна начальной концентрации C_0 . Отсюда следует, что $g = \ln C_0$. Получаем: $\ln C = \ln C_0 - k_1 t$. (8.9)

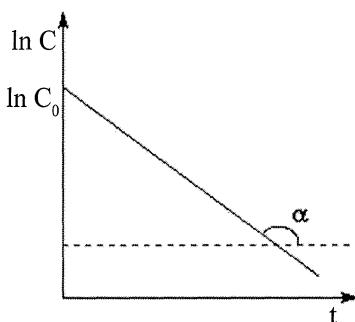


Рис. 8.3. Зависимость логарифма концентрации от времени для реакций первого порядка

Таким образом, логарифм концентрации для реакции первого порядка линейно зависит от времени (рис. 8.3) и константа скорости численно равна тангенсу угла наклона прямой к оси времени.

$$k_1 = -\operatorname{tg} \alpha. \quad (8.10)$$

Из уравнения (8.9) легко получить выражение для константы скорости односторонней реакции первого порядка:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}. \quad (8.11)$$

Еще одной кинетической характеристикой реакции является *период полупревращения* $t_{1/2}$ — время, за которое концентрация исходного вещества уменьшается вдвое по сравнению с исходной. Выразим $t_{1/2}$ для реакции первого порядка, учитывая, что $C = \frac{1}{2}C_0$:

$$\ln\left(\frac{1}{2}C_0\right) = \ln C_0 - k_1 t_{1/2}, \quad (8.12)$$

отсюда

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}. \quad (8.13)$$

Как видно из полученного выражения, период полупревращения реакции первого порядка не зависит от начальной концентрации исходного вещества.

Реакции второго порядка

Для реакций второго порядка кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$V = k_2 C_A^2, \quad (8.14)$$

либо

$$V = k_2 C_A C_B. \quad (8.15)$$

Рассмотрим простейший случай, когда кинетическое уравнение имеет вид (8.14) или, что то же самое, в уравнении вида (8.15) концентрации исходных веществ одинаковы; уравнение (8.14) в этом случае можно переписать следующим образом:

$$V = k_2 C^2 = -\frac{dC}{dt}. \quad (8.16)$$

После разделения переменных и интегрирования получаем:

$$\frac{1}{C} = k_2 t + g. \quad (8.17)$$

Постоянную интегрирования g , как и в предыдущем случае, определим из начальных условий. Получим:

$$\frac{1}{C_0} = k_2 t_0 + \frac{1}{C_o}. \quad (8.18)$$

Таким образом, для реакций второго порядка, имеющих кинетическое уравнение вида (8.14), характерна линейная зависимость обратной концентрации от времени (рис. 8.4) и константа скорости равна тангенсу угла наклона прямой к оси времени:

$$k_2 = \operatorname{tg} \alpha, \quad (8.19)$$

$$k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right). \quad (8.20)$$

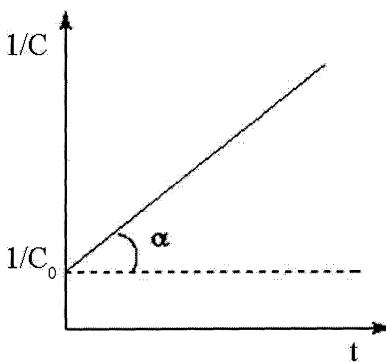


Рис. 8.4. Зависимость обратной концентрации от времени для реакций второго порядка

Если начальные концентрации реагирующих веществ $C_{0,A}$ и $C_{0,B}$ различны, то константу скорости реакции находят интегрированием уравнения (8.21), в

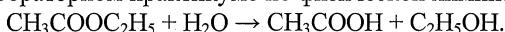
котором C_A и C_B – концентрации реагирующих веществ в момент времени t от начала реакции:

$$V = -\frac{dC}{dt} = k_2 C_A C_B. \quad (8.21)$$

В этом случае для константы скорости получаем выражение:

$$k_2 = \frac{1}{t(C_{o,A} - C_{o,B})} \ln \frac{C_{o,B} C_A}{C_{o,A} C_B}. \quad (8.22)$$

Порядок химической реакции есть формально-кинетическое понятие, **физический смысл** которого для элементарных (одностадийных) реакций заключается в следующем: порядок реакции равен числу одновременно изменяющихся концентраций. В случае элементарных реакций порядок реакции может быть равен сумме коэффициентов в стехиометрическом уравнении реакции; однако в общем случае порядок реакции определяется только из экспериментальных данных и зависит от условий проведения реакции. Рассмотрим в качестве примера элементарную реакцию гидролиза этилового эфира уксусной кислоты (этилацетата), кинетика которой изучается в лабораторном практикуме по физической химии:



Если проводить эту реакцию при близких концентрациях этилацетата и воды, то общий порядок реакции равен двум и кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$V = k[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]. \quad (8.23)$$

При проведении этой же реакции в условиях большого избытка одного из реагентов (воды или этилацетата) концентрация вещества, находящегося в избытке, практически не изменяется и может быть включена в константу скорости; кинетическое уравнение для двух возможных случаев принимает следующий вид:

1) Избыток воды:

$$V = k'[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5], \quad (8.24)$$

$$k' = k[\text{H}_2\text{O}]. \quad (8.25)$$

2) Избыток этилацетата:

$$V = k''[\text{H}_2\text{O}], \quad (8.26)$$

$$k'' = k[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]. \quad (8.27)$$

В этих случаях мы имеем дело с т.н. **реакцией псевдопервого порядка**. Проведение реакции при большом избытке одного из исходных веществ используется для определения частных порядков реакции.

Методы определения порядка реакции

Проведение реакции в условиях, когда концентрация одного из реагентов много меньше концентрации другого (других) и скорость реакции зависит от концентрации только этого реагента, используется для определения частных порядков реакции – это т.н. метод избыточных концентраций или **метод**

изолирования Оствальда. Порядок реакции по данному веществу определяется одним из перечисленных ниже методов.

Графический метод заключается в построении графика зависимости концентрации реагента от времени в различных координатах. Для различных частных порядков эти зависимости имеют следующий вид (табл. 8.1).

Таблица 8.1

Зависимость концентрации от времени в зависимости от порядка реакции

Порядок реакции	Зависимость концентрации от времени
1	$\ln C = \ln C_0 - kt$
2	$\frac{1}{C} = kt + \frac{1}{C_0}$
3	$\frac{1}{C^2} = kt + \frac{1}{C_0^2}$

Если построить графики этих зависимостей на основании опытных данных, то лишь одна из них будет являться прямой линией. Если, например, график, построенный по опытным данным, оказался прямолинейным к координатам $\ln C = f(t)$, то частный порядок реакции по данному веществу равен единице.

Таблица 8.2

Константа скорости реакции в зависимости от ее порядка

Порядок реакции	Выражение для константы скорости
1	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$
2	$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right) = \frac{1}{t} \frac{C_0 - C}{C_0 C}$
3	$k = \frac{1}{t} \frac{C_0^2 - C^2}{2C_0^2 C^2}$

Метод подбора кинетического уравнения заключается в подстановке экспериментальных данных изучения зависимости концентрации вещества от времени в кинетические уравнения различных порядков. Подставляя в приведённые в таблице уравнения значения концентрации реагента в разные моменты времени, вычисляют значения константы скорости. Частный порядок реакции по данному веществу равен порядку того кинетического уравнения, для которого величина константы скорости остаётся постоянной во времени (табл. 8.2).

Метод определения времени полупревращения заключается в определении $t_{1/2}$ для нескольких начальных концентраций. Как видно из приведённых в таблице уравнений, для реакции первого порядка время полупревращения не зависит от C_0 , для реакции второго порядка – обратно пропорционально C_0 , и для

реакции третьего порядка – обратно пропорционально квадрату начальной концентрации (табл. 8.3).

Таблица 8.3

Период полупревращения в зависимости от порядка реакции

Порядок реакции	Выражение для периода полупревращения
1	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
2	$t_{1/2} = \frac{1}{k C_0}$
3	$t_{1/2} = \frac{1}{k} \frac{3}{2C_0^2}$

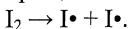
По характеру зависимости $t_{1/2}$ от C_0 нетрудно сделать вывод о порядке реакции по данному веществу. Данный метод, в отличие от описанных выше, применим и для определения дробных порядков.

Молекулярность элементарных реакций

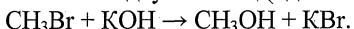
Элементарными (простыми) называют реакции, идущие в одну стадию. Их принято классифицировать по молекулярности:

Молекулярность элементарной реакции – число частиц, которые, согласно экспериментально установленному механизму реакции, участвуют в элементарном акте химического взаимодействия.

Мономолекулярные – реакции, в которых происходит химическое превращение одной молекулы (изомеризация, диссоциация и т. д.):



Бимолекулярные – реакции, элементарный акт которых осуществляется при столкновении двух частиц (одинаковых или различных):



Тримолекулярные – реакции, элементарный акт которых осуществляется при столкновении трех частиц:

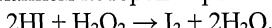


Реакции с молекулярностью более трёх неизвестны.

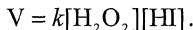
Для элементарных реакций, проводимых при близких концентрациях исходных веществ, величины молекулярности и порядка реакции совпадают. Тем не менее, никакой чётко определенной взаимосвязи между понятиями молекулярности и порядка реакции не существует, поскольку порядок реакции характеризует кинетическое уравнение реакции, а молекулярность – механизм реакции.

Сложные реакции

Сложными называют химические реакции, протекающие более чем в одну стадию. Рассмотрим в качестве примера одну из сложных реакций, кинетика и механизм которой хорошо изучены:



Данная реакция является реакцией второго порядка; её кинетическое уравнение имеет следующий вид:



Изучение механизма реакции показало, что она является двухстадийной (протекает в две стадии):

- 1) $HI + H_2O_2 \rightarrow HIO + H_2O$,
- 2) $HIO + HI \rightarrow I_2 + H_2O$.

Скорость первой стадии V_1 много больше скорости второй стадии V_2 и общая скорость реакции определяется скоростью более медленной стадии, называемой поэтому **скоростью определяющей или лимитирующей**.

Сделать вывод о том, является ли реакция элементарной или сложной, можно на основании результатов изучения её кинетики. Реакция является сложной, если экспериментально определенные частные порядки реакции не совпадают с коэффициентами при исходных веществах в стехиометрическом уравнении реакции; частные порядки сложной реакции могут быть дробными либо отрицательными, в кинетическое уравнение сложной реакции могут входить концентрации не только исходных веществ, но и продуктов реакции.

Влияние температуры на константу скорости реакции

Константа скорости реакции есть функция от температуры; повышение температуры, как правило, увеличивает константу скорости. Первая попытка учесть влияние температуры была сделана Вант-Гоффом, который сформулировал следующее эмпирическое правило:

При повышении температуры на каждые 10 градусов константа скорости элементарной химической реакции увеличивается в 2 – 4 раза.

Величина, показывающая, во сколько раз увеличивается константа скорости при повышении температуры на 10 градусов, есть **температурный коэффициент константы скорости реакции** γ . Математически правило Вант-Гоффа можно записать следующим образом:

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T}, \quad (8.28)$$

$$k_{T_2} = k_{T_1} \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}. \quad (8.29)$$

Однако правило Вант-Гоффа применимо лишь в узком температурном интервале, поскольку температурный коэффициент скорости реакции γ сам является функцией от температуры; при очень высоких и очень низких температурах γ становится равным единице (т.е. скорость химической реакции перестает зависеть от температуры).

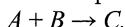
Уравнение Аррениуса

Очевидно, что взаимодействие частиц осуществляется при их столкновениях; однако число столкновений молекул очень велико и, если бы каждое столкновение приводило к химическому взаимодействию частиц, все реакции протекали бы практически мгновенно. Аррениус постулировал, что столкновения молекул будут эффективны (т.е. будут приводить к реакции) только в том случае,

если сталкивающиеся молекулы обладают некоторым запасом энергии – энергией активации.

Энергия активации есть минимальная энергия, которой должны обладать молекулы, чтобы их столкновение могло привести к химическому взаимодействию.

Рассмотрим путь некоторой элементарной реакции



Поскольку химическое взаимодействие частиц связано с разрывом старых химических связей и образованием новых, считается, что всякая элементарная реакция проходит через образование некоторого неустойчивого промежуточного соединения, называемого активированным комплексом:



Образование активированного комплекса всегда требует затраты некоторого количества энергии, что вызвано, во-первых, отталкиванием электронных оболочек и атомных ядер при сближении частиц и, во-вторых, необходимостью построения определенной пространственной конфигурации атомов в активированном комплексе и перераспределения электронной плотности. Таким образом, по пути из начального состояния в конечное система должна преодолеть своего рода энергетический барьер. Энергия активации реакции приближённо равна превышению средней энергии активированного комплекса над средним уровнем энергии реагентов. Очевидно, что если прямая реакция является экзотермической, то энергия активации обратной реакции E_A выше, нежели энергия активации прямой реакции E_A . Энергии активации прямой и обратной реакций связаны друг с другом через изменение внутренней энергии в ходе реакции. Вышесказанное можно проиллюстрировать с помощью энергетической диаграммы химической реакции (рис. 8.5).

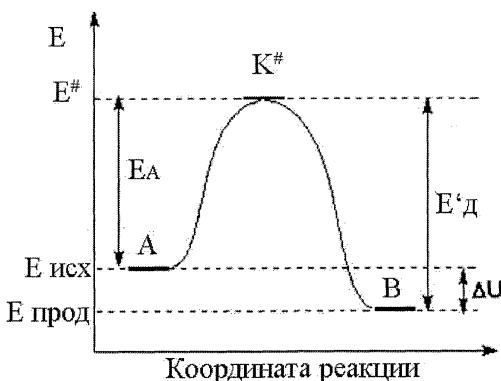


Рис. 8.5. Энергетическая диаграмма химической реакции. $E_{\text{исх}}$ – средняя энергия частиц исходных веществ, $E_{\text{прод}}$ – средняя энергия частиц продуктов реакции

Рассмотрим термодинамический вывод выражения, описывающего зависимость константы скорости реакции от температуры и величины энергии активации – **уравнения Аррениуса**. Согласно уравнению изобары Вант-Гоффа,

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_{298}^{\circ}}{RT^2}. \quad (8.30)$$

Поскольку константа равновесия есть отношение констант скоростей прямой и обратной реакции, можно переписать выражение (8.30) следующим образом:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{\Delta H_{298}^{\circ}}{RT^2}. \quad (8.31)$$

Поскольку температура есть мера средней кинетической энергии частиц, повышение температуры приводит к увеличению доли частиц, энергия которых равна или больше энергии активации, что приводит к увеличению константы скорости реакции (рис. 8.6).

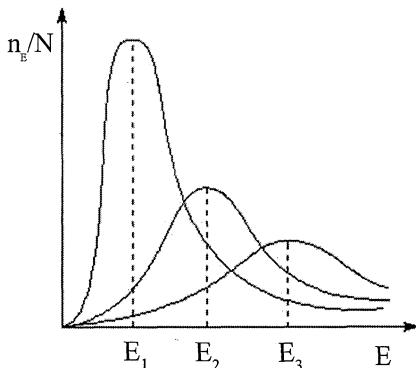


Рис. 8.6. Распределение частиц по энергии. Здесь n_E/N – доля частиц, обладающих энергией E ; E_i – средняя энергия частиц при температуре T_i ($T_1 < T_2 < T_3$)

Представив изменение энталпии реакции ΔH_{298}° в виде разности двух величин E_1 и E_2 , получаем:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + C, \quad (8.32)$$

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} + C, \quad (8.33)$$

здесь C – некоторая константа. Постулировав, что $C = 0$, получаем уравнение Аррениуса, где E_A – **энергия активации**:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}. \quad (8.34)$$

После неопределенного интегрирования выражения (8.34) получим уравнение Аррениуса в интегральной форме:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}, \quad (8.35)$$

$$k = A \exp \left(-\frac{E_A}{RT} \right), \quad (8.36)$$

здесь A – постоянная интегрирования.

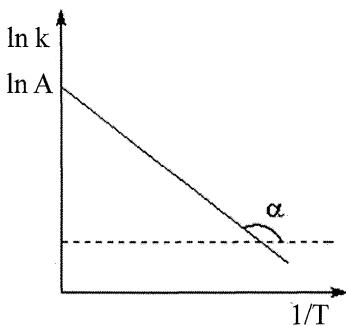


Рис. 8.7. Зависимость логарифма константы скорости химической реакции от обратной температуры

Из уравнения (8.36) нетрудно показать физический смысл предэкспоненциального множителя A , который равен константе скорости реакции при температуре, стремящейся к бесконечности. Как видно из выражения (8.35), логарифм константы скорости линейно зависит от обратной температуры (рис. 8.7); величину энергии активации E_A и логарифм предэкспоненциального множителя A можно определить графически (тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс и отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат).

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{E_A}{R} \quad (8.37)$$

Зная энергию активации реакции и константу скорости при какой-либо температуре T_1 , по уравнению Аррениуса можно рассчитать величину константы скорости при любой температуре T_2 :

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (8.38)$$

Кинетика двусторонних (обратимых) реакций

Химические реакции часто являются двусторонними (обратимыми), т.е. могут протекать при данных условиях в двух противоположных направлениях (понятие обратимая реакция следует отличать от термодинамического понятия обратимый процесс; двусторонняя реакция обратима в термодинамическом смысле лишь в состоянии химического равновесия). Рассмотрим элементарную двустороннюю реакцию:



Скорость уменьшения концентрации вещества A при протекании прямой реакции определяется уравнением:

$$V_1 = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A C_B, \quad (8.39)$$

а скорость возрастания концентрации вещества A в результате протекания обратной реакции – уравнением:

$$V_2 = \frac{dC_A}{dt} = k_2 C_D C_E . \quad (8.40)$$

Общая скорость двусторонней реакции в любой момент времени равна разности скоростей прямой и обратной реакций:

$$V = V_1 - V_2 = k_1 C_A C_B - k_2 C_D C_E . \quad (8.41)$$

По мере протекания двусторонней реакции скорость прямой реакции уменьшается, скорость обратной реакции – увеличивается; в некоторый момент времени скорости прямой и обратной реакции становятся равными и концентрации реагентов перестают изменяться. Таким образом, в результате протекания в закрытой системе двусторонней реакции система достигает состояния химического равновесия; при этом константа равновесия будет равна отношению констант скоростей прямой и обратной реакции:

$$K_C = \frac{k_1}{k_2} . \quad (8.42)$$

Кинетика гетерогенных химических реакций

Когда реакция совершается между веществами, находящимися в разных фазах гетерогенной системы, основной постулат химической кинетики становится неприменимым. В гетерогенных реакциях роль промежуточных продуктов обычно играют молекулы, связанные химическими силами с поверхностью раздела фаз (химически адсорбированные на поверхности). Во всяком гетерогенном химическом процессе можно выделить следующие стадии:

- 1) диффузия реагентов к реакционной зоне, находящейся на поверхности раздела фаз;
- 2) активированная адсорбция частиц реагентов на поверхности;
- 3) Химическое превращение адсорбированных частиц;
- 4) Десорбция образовавшихся продуктов реакции;
- 5) Диффузия продуктов реакции из реакционной зоны.

Стадии 1 и 5 называются **диффузионными**, стадии 2, 3 и 4 – **кинетическими**. Универсального выражения для скорости гетерогенных химических реакций не существует, поскольку каждая из выделенных стадий может являться лимитирующей. Как правило, при низких температурах скорость гетерогенной реакции определяют кинетические стадии (т.н. **кинетическая область** гетерогенного процесса; скорость реакции в этом случае сильно зависит от температуры и величины площади поверхности раздела фаз; порядок реакции при этом может быть любым). При высоких температурах скорость процесса будет определяться скоростью диффузии (**диффузионная область** гетерогенной реакции, характеризующаяся, как правило, первым порядком реакции и слабой зависимостью скорости процесса от температуры и площади поверхности раздела фаз).



где $\nu_1 = k_1 [A_1]^{\nu_1} [A_2]^{\nu_2}$ – скорость прямой реакции,

$\nu_2 = k_2 [A_1]^{\nu_1'} [A_2]^{\nu_2'}$ – скорость обратной реакции,

$v_1 = v_2$ в состоянии равновесия.

$$k_1 [A_1]^{v_1} [A_2]^{v_2} = k_2 [A_1']^{v_1'} [A_2']^{v_2'}, \quad (8.44)$$

$$K_C = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[A_1']^{v_1'} [A_2']^{v_2'}}{[A_1]^{v_1} [A_2]^{v_2}}, \quad (8.45)$$

где K_C – константа равновесия, выраженная через концентрации.

Выражение для константы равновесия для элементарной обратимой реакции может быть выведено из кинетических представлений.

Рассмотрим процесс установления равновесия в системе, в которой в начальный момент времени присутствуют только исходные вещества A и B . Скорость прямой реакции V_1 в этот момент максимальна, а скорость обратной V_2 равна нулю:

$$V_1 = k_1 C_A^a C_B^b, \quad (8.46)$$

$$V_2 = k_2 C_M^m C_N^n. \quad (8.47)$$

По мере уменьшения концентрации исходных веществ растет концентрация продуктов реакции; соответственно, скорость прямой реакции уменьшается, скорость обратной реакции увеличивается. Очевидно, что через некоторое время скорости прямой и обратной реакции сравняются, после чего концентрации реагирующих веществ перестанут изменяться, т.е. установится химическое равновесие.

Приняв, что $V_1 = V_2$, можно записать:

$$k_1 C_A^a C_B^b = k_2 C_M^m C_N^n, \quad (8.48)$$

$$K_C = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_M^m C_N^n}{C_A^a C_B^b}. \quad (8.49)$$

Таким образом, константа равновесия есть отношение констант скорости прямой и обратной реакций. Отсюда вытекает физический смысл константы равновесия: она показывает, во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной при данной температуре и концентрациях всех реагирующих веществ, равных 1 моль/л.

Лекция 9

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Фазовое равновесие. Правило фаз Гиббса

Вещество при изменении давления и температуры может переходить из одного агрегатного состояния в другое. Эти переходы, совершающиеся при постоянной температуре, называют фазовыми переходами первого рода. Если рассматривается гетерогенная система, в которой нет химических взаимодействий, а возможны лишь фазовые переходы, то при постоянстве температуры и давления в системе существует т.н. **фазовое равновесие**. Фазовое равновесие характеризуется некоторым числом фаз, компонентов и числом степеней термодинамической свободы системы.

Компонент – химически однородная составная часть системы, которая может быть выделена из системы и существовать вне её.

Число компонентов или совпадает с числом составляющих веществ (при отсутствии химических реакций), или меньше его. **Число компонентов** равно числу составляющих веществ системы минус число уравнений, связывающих концентрации этих веществ в равновесной системе. Другое определение: **число компонентов** есть наименьшее число составляющих веществ, достаточное для определения состава любой фазы системы.

Правило фаз Гиббса

Во всех фазах равновесной гетерогенной системы Т и Р одинаковы и химические потенциалы каждого из компонентов равны. Составим уравнения, выражающие эти условия равновесия для наиболее общего случая, когда в каждую из фаз входят все компоненты без исключения.

$$T^I = T^{II} = T^{III} = \dots = T^\Phi$$

$P^I = P^{II} = P^{III} = \dots = P^\Phi$ это ряды тождеств, так как Р и Т – независимые переменные, определяющие состояние системы,

здесь и далее : Φ – количество фаз, K – количество компонентов.

$$\mu_1^I = \mu_1^{II} = \mu_1^{III} = \dots = \mu_1^\Phi$$

$$\mu_2^I = \mu_2^{II} = \mu_2^{III} = \dots = \mu_2^\Phi$$

.....

$$\mu_K^I = \mu_K^{II} = \mu_K^{III} = \dots = \mu_K^\Phi,$$

ряды этих равенств не являются рядами тождеств, так как химический потенциал одного и того же компонента в разных фазах описывается различными функциями концентраций, Р и Т.

На их основании можно составлять независимые уравнения: $\mu_1^I = \mu_1^{II}$, $\mu_1^{II} = \mu_1^{III}$ и т.д.

Подсчитаем число уравнений, образующих систему независимых уравнений, и число независимых переменных. Каждая строка позволяет составить $(\Phi - 1)$ независимых уравнений; общее число независимых уравнений (для μ_i) равно $K \cdot (\Phi - 1)$.

Независимыми переменными, входящими в данную систему уравнений, являются Т, Р и концентрации компонентов. В каждой фазе имеется К компонентов, но, задавшись произвольными значениями Р и Т, мы уже не можем выбирать произвольно концентрации всех без исключения компонентов; концентрация одного из компонентов должна принимать строго определенное значение (пример : смесь не реагирующих друг с другом газов; общее Р дано; p_i могут быть произвольными у всех, кроме последнего, так как $P = p_1 + p_2 + \dots + p_K$). Таким образом, число независимых концентраций в каждой фазе равно ($K - 1$), а общее число независимых концентраций во всех фазах равно $\Phi \cdot (K - 1)$; кроме того, Р и Т – еще две независимые переменные \Rightarrow Общее число независимых переменных =

$$= \Phi \cdot (K - 1) + 2. [1, 3]$$

Если число независимых переменных равно числу связывающих их уравнений:

$$\Phi \cdot (K - 1) + 2 = K \cdot (\Phi - 1), \quad (9.1)$$

то каждая независимая переменная принимает некоторое строго определенное значение и вся система может существовать только при этом единственном возможном сочетании значений Р, Т и концентраций компонентов.

Если же число уравнений меньше числа независимых переменных, то разность

$$C = \Phi \cdot (K - 1) + 2 - K \cdot (\Phi - 1). \quad (9.2)$$

представляет собой число переменных, которым можно придавать произвольные значения при имеющемся числе уравнений, а следовательно, и при данном числе фаз. «С» называется **числом термодинамических степеней свободы системы**. Иначе термин «число степеней свободы» заменяют термином **«вариантность»** системы. Так, системы, у которых $C = 1$, называют **моновариантными (одновариантными)**, $C = 2$ – **бивариантными (двухвариантными)** и т.д., $C = 0$ – **нинвариантными**. После преобразования:

$$C = K - \Phi + 2. \quad (9.3)$$

Это – **уравнение Гиббса, выраждающее правило фаз: число степеней свободы равновесной термодинамической системы, на которую из внешних факторов влияют только Р и Т, равно числу компонентов системы за минусом числа фаз плюс два.**

Уравнение Гиббса выведено при условии, что каждое из составляющих веществ может беспрепятственно переходить из одной фазы в др. Поэтому оно неприложимо к системам, разделенным полупроницаемыми перегородками.

Системы принято классифицировать по числу компонентов (одно-, двухкомпонентные и т.д.), по числу фаз (одно-, двухфазные и т.д.) и числу степеней свободы (инвариантные, моно-, бивариантные и т.д.). Для систем с фазовыми переходами обычно рассматривают графическую зависимость состояния системы от внешних условий – так называемые, диаграммы состояния.

Анализ диаграмм состояния позволяет определить число фаз в системе, границы их существования, характер взаимодействия компонентов. В основе

анализа диаграмм состояния лежат два принципа: принцип непрерывности и принцип соответствия. Согласно принципу непрерывности, при непрерывном изменении параметров состояния все свойства отдельных фаз изменяются также непрерывно; свойства системы в целом изменяются непрерывно до тех пор, пока не изменится число или природа фаз в системе, что приводит к скачкообразному изменению свойств системы. Согласно принципу соответствия, на диаграмме состояния системы каждой фазе соответствует часть плоскости – поле фазы. Линии пересечения плоскостей отвечают равновесию между двумя фазами. Всякая точка на диаграмме состояния (т. н. figurативная точка) отвечает некоторому состоянию системы с определенными значениями параметров состояния.

Однокомпонентные системы. Диаграммы состояния воды, серы, фосфора.

В однокомпонентных системах отдельные фазы представляют собой одно и то же вещество в различных агрегатных состояниях, а если вещество может давать различные кристаллические модификации, то каждая модификация является особой фазой. Вода, например, образует 6 модификаций льда, сера – ромбическую и моноклиническую и т.д. Каждая модификация устойчива в определенных интервалах Т и Р.

В общем случае нам неизвестен вид уравнений состояния различных фаз как многокомпонентных, так и однокомпонентных систем. Поэтому единственной возможностью найти зависимость между значениями переменных, определяющих состояние системы, остается метод непосредственных измерений Т, Р и концентраций (или объемов) компонентов равновесных систем. Полученные данные используются для построения **диаграмм состояния**, которые представляют собой графическое выражение искомых закономерностей.

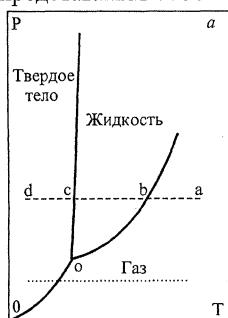


Рис. 9.1. Фазовая диаграмма однокомпонентной системы

Правило фаз: $C = 1 - \Phi + 2 = 3 - \Phi$, т.е. Φ может быть равно 1, 2, 3. Таким образом, **ни одно индивидуальное вещество не может образовать равновесную систему, состоящую более чем из трех фаз**; этот вывод полностью подтверждается опытом.

Рассмотрим и проанализируем диаграмму состояния воды (рис.9.1). Поскольку вода – единственное присутствующее в системе вещество, число независимых

компонентов $K = 1$. В системе возможны три фазовых равновесия: между жидкостью и газом (линия OA – зависимость давления насыщенного пара воды от температуры), твердым телом и газом (линия OB – зависимость давления насыщенного пара над льдом от температуры), твердым телом и жидкостью (линия OC – зависимость температуры плавления льда от давления). Три кривые имеют точку пересечения O, называемую тройной точкой воды; тройная точка отвечает равновесию между тремя фазами.

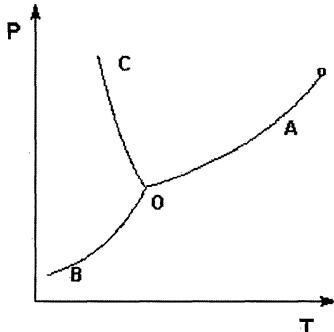


Рис. 9.2. Диаграмма состояния воды

В тройной точке система трехфазна и число степеней свободы равно нулю; три фазы могут находиться в равновесии лишь при строго определенных значениях температуры и давления (для воды тройная точка отвечает состоянию с $P = 6.1$ кПа и $T = 273.16$ К).

Кривая OB теоретически продолжается до абсолютного нуля, а кривая давления насыщенного пара над жидкостью OA заканчивается в критической точке воды ($T_{kp} = 607.46$ К, $P_{kp} = 19.5$ МПа); выше критической температуры газ и жидкость не могут существовать как отдельные фазы. Кривая OC в верхней части (при высоких давлениях) изменяет свой наклон (появляются новые кристаллические фазы, плотность которых, в отличие от обычного льда, выше, чем у воды).

Внутри каждой из областей диаграммы (AOB, BOC, AOC) система однофазна; число степеней свободы системы равно двум, т.е. можно одновременно изменять и температуру, и давление, не вызывая изменения числа фаз в системе:

$$C = 1 - 1 + 2 = 2.$$

На каждой из линий число фаз в системе равно двум и, согласно правилу фаз, система моновариантна, т.е. для каждого значения температуры имеется только одно значение давления, при котором система двухфазна:

$$C = 1 - 2 + 2 = 1.$$

Влияние давления на температуру фазового перехода описывает **уравнение Клаузиуса – Клапейрона**:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda_{\phi\pi}}{T_{\phi\pi} \Delta V_{\phi\pi}}, \quad (9.4)$$

здесь $\Delta V_{\text{ФП}} = V_2 - V_1$ есть изменение молярного объема вещества при фазовом переходе (причем V_2 относится к состоянию, переход в которое сопровождается поглощением теплоты). Уравнение Клаузиуса – Клапейрона позволяет объяснить наклон кривых равновесия на диаграмме состояния однокомпонентной системы. Для переходов "жидкость – пар" и "твердое вещество – пар" ΔV всегда больше нуля; поэтому кривые на диаграмме состояния, отвечающие этим равновесиям, всегда наклонены вправо (повышение температуры всегда увеличивает давление насыщенного пара). Поскольку молярный объем газа много больше молярного объема того же вещества в жидком или твердом агрегатном состояниях ($V_g \gg V_s$, $V_g \gg V_t$), уравнение (9.4) для частных случаев испарения и возгонки примет следующий вид:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda_{\text{ФП}}}{T_{\text{ФП}} V_g} . \quad (9.5)$$

Для многих веществ скрытая теплота парообразования или возгонки постоянна в большом интервале температур; в этом случае уравнение (9.5) можно проинтегрировать:

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\lambda_{\text{ФП}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) . \quad (9.6)$$

Взаимные переходы двух кристаллических фаз иногда называют также энантиотропными превращениями. Основной их характеристикой является теплота фазового перехода, иногда называемая скрытой теплотой (плавления, кипения или энантиотропного превращения). Это название отражает различное теплосодержание разных форм вещества и наиболее часто применяется для объяснения разности между теплотами реакций различных кристаллических форм, например, между теплотами сгорания ромбической и моноклинной серы.

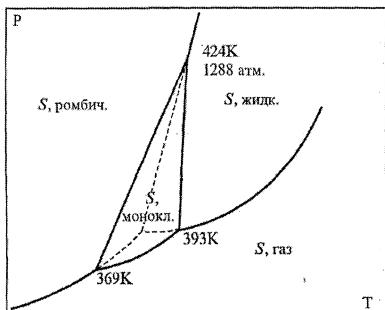


Рис. 9.3. Диаграмма состояния серы

Процесс нагревания чаще всего неожиданно приводит к тому, что ромбическая сера плавится, не переходя в моноклинную в некоторой точке, расположенной на пересечении пунктирных линий рис. 9.3. При этом давление паров

метастабильной в этих условиях ромбической серы выравнивается с давлением паров метастабильной же жидкости. Образуется метастабильная система (та самая четвертая тройная точка), которая отличается относительной устойчивостью. С течением времени все существующие в этой области фазы неизбежно должны перейти в моноклинную модификацию, характеризующуюся меньшим давлением насыщенных паров. Это проявление **эмпирического правила Оствальда**, в соответствии с которым в случае возможности реализации двух видов фазовых переходов сначала образуется более устойчивая, чем исходная, но метастабильная фаза. Другой пример проявления этого правила - образование при конденсации из паров белого фосфора, хотя красный при этих условиях более устойчив. Аналогично, при охлаждении жидкой серы до комнатной температуры зачастую кристаллизуется моноклинная модификация.

Диаграмма состояния фосфора.

Диаграмма состояния фосфора – пример системы, в которой могут происходить как монотропные превращения (фосфора белого I в фосфор фиолетовый), так и энантиотропные превращения (фосфора белого I в фосфор белый II, хотя оба они и являются неустойчивыми модификациями по сравнению с фиолетовым фосфором) [2, 3].

Пунктиром обозначены кривые давления паров неустойчивых фаз. Точка **D** соответствует устойчивому сосуществованию жидкого фосфора, твердого фиолетового фосфора и парообразного фосфора. Точки **B** и **C** соответствуют неустойчивому сосуществованию трех фаз: точка B – двух модификаций белого фосфора и пара, точка C – белого фосфора I, переохлажденного жидкого фосфора и пара (рис. 9.4).

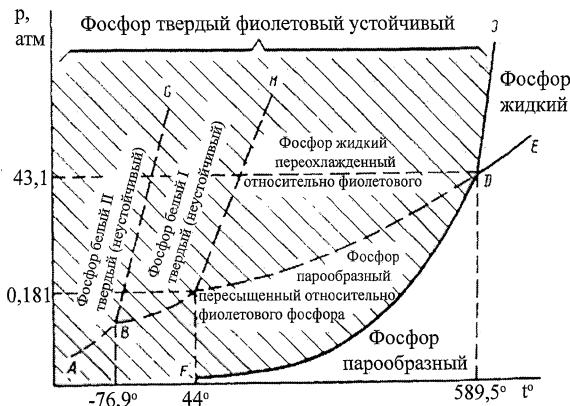


Рис. 9.4. Диаграмма состояния фосфора

Диаграммы с простой эвтектикой. Термический анализ.

Фазовая диаграмма представляет собой графическое изображение ассоциаций фаз системы как функцию наложенных условий. В качестве условий, описывающих систему, обычно принимают давление, температуру, состав.

Фазовые ассоциации, указанные на диаграмме, являются равновесными (с минимальной энергией), но иногда диаграммы отражают и неравновесные взаимоотношения [6]. Для построения фазовой диаграммы принимаются три предположения:

- 1) компоненты не образуют друг с другом химического соединения;
- 2) компоненты неограниченно растворяются друг в друге в жидкой фазе;
- 3) компоненты абсолютно нерастворимы друг в друге в твердой фазе.

Хорошим приближением для такого случая является диаграмма плавкости системы свинец-олово (рис. 9.5). Как известно, чистые компоненты плавятся соответственно при 600 и 509К, а смесь их образует более легкоплавкие системы. Это обусловлено тем, что введение растворенного вещества в соответствии с уравнением повышает энтропию жидкости и понижает ее химический потенциал. Поскольку мы оговорили взаимную нерастворимость компонентов в твердой фазе, изменение состава не меняет химический потенциал твердых компонентов. Поэтому выравнивание химических потенциалов жидкой и твердой фаз, которое является условием протекания процесса плавления, достигается при более низких температурах. При этом две кривые плавления неизбежно пересекутся в некоторой точке, соответствующей минимальной температуре затвердевания. Таковой для данной системы является смесь, содержащая 38.1 массовых процентов свинца. Смесь этого состава называется эвтектической. Общим правилом для эвтектических систем является большее содержание в них более легкоплавкого компонента.

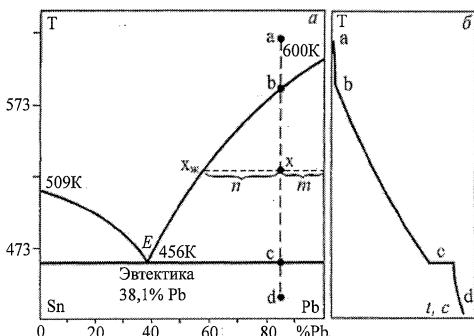


Рис. 9.5. Диаграмма состояния системы олово-свинец и кривая охлаждения некоторого состава этой системы

Построение фазовых диаграмм и изучение фазовых равновесий проводят чаще всего с привлечением термического анализа. Экспериментальные методики строятся на подводе к веществу постоянного количества тепла за единицу времени или на спонтанном его охлаждении. Наблюдаемой величиной является либо температура образца, либо электродвижущая сила, возникающая между веществом и стандартом и пропорциональная разнице их температур (последний подход очень часто используется в широко распространенных приборах, используемых для термического анализа, — дерива-тографах). Методика

интерпретации полученных данных для обоих случаев одинакова. Результаты представляются в виде графика зависимости температуры вещества от времени. При отсутствии фазовых превращений кривая охлаждения представляет собой плавную линию, выгнутую в сторону начала координат. Это обусловлено постепенным понижением разности температур между образцом и окружающей средой, что снижает скорость отвода тепла.

Кривая нагрева идет с небольшим наклоном, однако при протекании фазовых переходов происходит выделение или поглощение тепла, приводящие к резкому различию температур образца и стандарта с появлением соответствующей разности потенциалов. Таким образом, при протекании фазового перехода на графике будет наблюдаться излом ввиду частичной или полной компенсации отвода тепла за счет теплоты фазового перехода. При этом в моновариантной системе температура продолжает снижаться с меньшим наклоном, например по мере конденсации паров и понижения их парциального давления. В области нонвариантного равновесия превращение происходит при одной температуре и не заканчивается до тех пор, пока данный фазовый переход не завершится полностью. Размер площадки будет тем больше, чем больше масса вещества и теплота фазового перехода. Далее в обоих случаях охлаждение пойдет таким же образом за исключением возможного изменения наклона за счет изменения теплоемкости.

Простейшие равновесные взаимоотношения показаны на примере двухкомпонентной системы $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (анортит) и CaSiTiO_5 (сфен), изображенной на рис. 9.6. Ось абсцисс на этой фигуре отражает состав от чистого CaSiTiO_5 слева до чистого $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ справа. Содержание компонента $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ в процентах увеличивается слева направо, как показано цифрами на шкале. Процентное содержание другого компонента увеличивается справа налево. Для большинства фазовых диаграмм содержание компонентов приводится в весовых процентах; лишь в некоторых случаях они даются в молекулярных процентах. На оси ординат отложена температура в градусах Цельсия; однако на тех

диаграммах, которые изучены в странах английского языка с целью использования их в керамической промышленности, температура может быть приведена в градусах Фаренгейта.

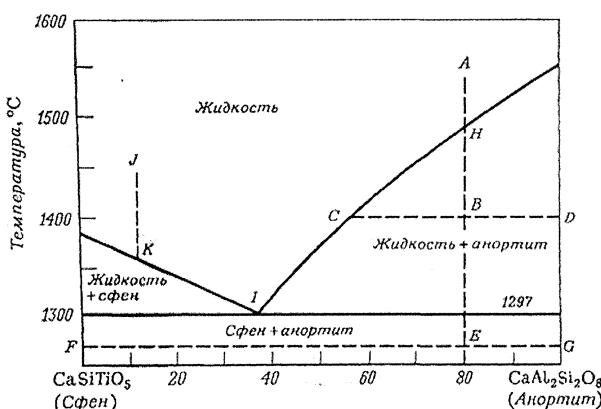


Рис. 9.6. Бинарная система $\text{aSiTiO}_5-\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ [7]

Любой точке в пределах диаграммы отвечают определенные параметры состава и температуры. Сплошными линиями на диаграмме ограничены области или поля температур и составов, в пределах которых показаны равновесные ассоциации фаз. Так как мы здесь рассматриваем только конденсированные системы, эти области содержат ассоциации четырех типов — жидкость, жидкость + твердые фазы, твердые фазы и реже жидкость + жидкость. В зависимости от сложности системы фазовая диаграмма характеризуется различным числом таких областей. Фазовые диаграммы строятся на основании данных, полученных при нагревании различных смесей минералов, химических реагентов или стекол до определенных температур, и изучения фазовых ассоциаций, возникающих при этих температурах. При изучении силикатных систем обычно пользуются быстрым охлаждением (закаливанием) нагретых образцов с тем, чтобы сохранить высокотемпературные ассоциации при низкой температуре в метастабильном состоянии.

На рис. 9.6 видно, что различные поля диаграммы содержат одну или две фазы: жидкость, жидкость + сфен, жидкость + аортит, а также сфен + аортит. Любая точка, располагающаяся в пределах однофазного поля, отвечает единственной фазе, состав которой строго определяется ее проекцией на ось абсцисс. Положение точки А на диаграмме соответствует жидкой фазе, имеющей состав 80 вес. % $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и 20 вес. % CaSiTiO_5 . Точка 5, характеризующая систему с тем же валовым составом, но находящуюся при более низкой температуре, попадает в двухфазную область; составы этих двух фаз устанавливаются с помощью горизонтальной линии, проведенной через рассматриваемую точку к границам области — в данном случае к точкам С и D. Такая линия, называемая соединительной линией, или реже конодой, указывает на составы находящихся в равновесии двух фаз. Состав жидкой фазы, определяющийся положением точки С, отвечает 57 вес. % $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и 43 вес. % CaSiTiO_5 . Состав твердой фазы, характеризующийся точкой D, соответствует чистому аортиту $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Если шихту этого же состава охлаждать до точки Е в пределах двухфазной области сфена и аортита, она будет состоять из этих кристаллических фаз, причем их составы отражают точки F и G на крайних левой и правой сторонах диаграммы.

Соединительная линия указывает не только на индивидуальные составы минералов, существующих в любой точке в пределах двухфазного поля, но также определяет относительные количества каждого из них при равновесных условиях. Рассмотрим вновь соединительную линию, которая проходит через жидкость состава С, и существующий с ней аортит D. Видно, что если валовой состав системы (точка В) ближе к составу одной из двух фаз, то эта фаза преобладает. Если же валовой состав системы попадает точно на середину между составами этих двух фаз, они присутствуют в равных количествах. Можно, следовательно, измерив расстояние от точки валового состава системы до точек составов каждой фазы, определить относительные их количества. В данном случае длина отрезка CB соответствует относительному количеству аортита, а

BD — количеству жидкой фазы, причем длина CD принимается за сумму.
Другими словами, мы можем сказать, что:

$$\frac{BC}{CD}(100) = \frac{2,25 \text{ см}}{4,15 \text{ см}}(100) = 54,2 \approx 54\% \text{ анортита,}$$

$$\frac{BD}{CD}(100) = \frac{1,90 \text{ см}}{4,15 \text{ см}}(100) = 45,8 \approx 46\% \text{ жидкости.}$$

Это — простое, но чрезвычайно полезное отношение, называемое правилом рычага. Жидкости, образующиеся при плавлении сфена и анортита, полностью смешиваются, что показано на диаграмме единой непрерывной областью существования расплава. Система промежуточного состава характеризуется сложным поведением при застывании или плавлении. Состав расплава, обозначенного на рис. 9.6 точкой A, отвечает 80% компонента $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и 20% компонента CaSiTiO_5 . Хотя этот расплав состоит главным образом из $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, он застывает не при 1550 °C, как чистый анортит. Примесь CaSiTiO_5 снижает точку его кристаллизации до 1490 °C (точка H). Из диаграммы видно, что при температуре несколько ниже 1490 °C появляется поле жидкость + анортит. Следовательно, кристаллизация начинается с выделения кристаллов анортита. Так как в процессе кристаллизации анортита компонент $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ удаляется из расплава, остающаяся жидкость становится богаче CaSiTiO_5 ; состав ее смещается по направлению к левой стороне диаграммы, и точка кристаллизации соответственно снижается. Эти изменения в составе и температуре застывания остаточного расплава отражает линия CD, которая графически показывает, что происходит с жидкой фазой при потере системой тепла и кристаллизации анортита. Используя правило фаз, можно определить составы; фаз и относительные их пропорции для всех температур в двухфазной области.

Непрерывное удаление тепла и выделение анортита в конечном счете приводят состав жидкой фазы к точке I, которая является точкой минимальной температуры поля жидкости, или *эвтектической точкой*. Ниже температуры эвтектики жидкость присутствовать не может. Горизонтальная линия, проведенная через точку I, называется *солидусом*; она определяет верхнюю границу полей, содержащих только твердые фазы. Две наклонные кривые, характеризующие нижние пределы однофазного поля жидкости, называются *ликвидусными линиями*.

В эвтектической точке из остаточного расплава начинают одновременно кристаллизоваться две фазы. Относительные количества этих фаз определяются путем измерения плеч рычага на соединительной линии, проведенной через точку I; в данном случае анортит составляет 37%, а сфен — 63%. Так как соотношение этих двух фаз при кристаллизации остается постоянным, состав жидкой фазы также не изменяется. До тех пор пока не будет использована последняя порция жидкости, температура системы тоже остается постоянной. После этого удаление тепла приводит к падению температуры. Независимо от степени дальнейшего охлаждения системы сфен и анортит продолжают существовать в устойчивом

равновесии. Как следует из измерения длин плеч рычага на соединительной линии FEG , конечная фазовая ассоциация будет содержать 80% анортита и 20% сфена; она представляет собой сумму твердых фаз, образовавшихся при кристаллизации эвтектического расплава с постоянным соотношением компонентов, и твердых фаз, выделившихся ранее, выше температуры эвтектики (в данном случае в температурном интервале HI). Конечная кристаллическая смесь соответствует эвтектическим пропорциям только тогда, когда исходный состав расплава отвечает эвтектическому.

Относительные количества двух сосуществующих фаз можно легко определить с помощью правила рычага (как было сделано для точек B и E). Для реакций, происходящих в инвариантных точках (таких, как I), где существуют три фазы, нельзя установить процентные соотношения фаз, пользуясь правилом рычага, поскольку они зависят от удаленного из системы тепла. Однако начальные и конечные пропорции фаз таких реакций определить можно.

Историю кристаллизации жидкости состава A можно представить себе, наблюдая за изменением скорости охлаждения ее в процессе эксперимента. Предположим, что расплав (рис. 9.7) охлаждается естественным образом. При этом падение температуры в нем регистрируется температурно-чувствительным прибором, таким, как термопара, на непрерывно движущейся диаграммной ленте. График в координатах температура – время, отражающий *историю охлаждения*, будет напоминать показанный на рис. 9.7. Первоначально расплав охлаждается быстро.

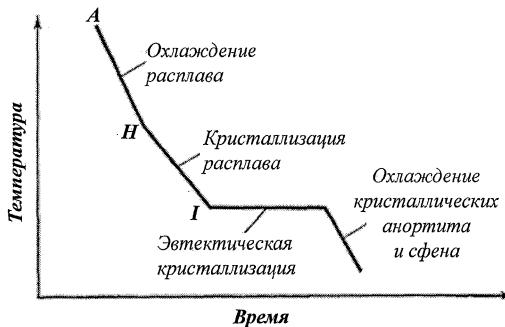


Рис. 9.7. Графическое изображение скоростей охлаждения расплава состава A в бинарной системе $\text{CaSiTiO}_5 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

Когда начинает кристаллизоваться анортит (в точке H), скорость охлаждения замедляется благодаря теплоте кристаллизации. При охлаждении расплава до температуры эвтектики в точке I сфен и анортит начинают кристаллизоваться совместно, и температура остается постоянной до тех пор, пока не будет израсходована вся жидкость (по правилу фаз для конденсированных систем; $P + F = C + 1$; $3 + F = 2 + 1$; $F = 0$). После завершения процесса кристаллизации система вновь охлаждается с большой скоростью.

Расплав любого произвольного состава будет кристаллизоваться по той же самой схеме, что была показана на примере расплава состава A . Например,

кристаллизация расплава состава J при охлаждении до точки K на линии ликвидуса начинается с образования сфена. При дальнейшей потере тепла образуется дополнительное количество сфена, а остающаяся жидкость обогащается $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Состав жидкости изменяется согласно положению ликвидуса до тех пор, пока система не охладится до точки J , отвечающей температуре эвтектики. Здесь сфен и анортит кристаллизуются совместно при постоянной температуре и в фиксированном соотношении до полного исчезновения расплава.

Жидкость, состав которой отвечает эвтектическому, охлаждаясь до температуры эвтектики, целиком кристаллизуется; при постоянной температуре, что подтверждается и правилом фаз для конденсированных систем; трехфазная ассоциация не имеет степеней свободы и, следовательно, является *инвариантной*. Температура и составы фаз трехфазной ассоциации должны оставаться постоянными до тех пор, пока не будет исключена по крайней мере одна из фаз.

Плавление в системе $\text{CaSiTiO}_5-\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ протекает прямо противоположным образом. Предположим, что твердая фаза представляет собой тонкую механическую смесь сфена и анортита; при этом оба минерала начинают плавиться одновременно при достижении системой температуры эвтектики; жидкость будет иметь эвтектический состав. В результате дальнейшего нагрева одна из твердых фаз исчезает, а состав и температура расплава начнут изменяться в соответствии с положением линии ликвидуса (в зависимости оттого, будет ли находиться в избытке сфен или анортит) до полного плавления всех кристаллов.

Очень быстрое охлаждение (закалка) приводит к метастабильному сохранению фазовых ассоциаций, равновесных при высоких температурах. Так, расплав A (фиг. 3) при закалке затвердевает в виде стекловатой массы. Подобным же образом из смеси анортита и расплава (точка B) при быстром охлаждении можно получить сплав, представляющий собой кристаллы анортита в стекловатой основной массе [6].

Системы с конгруэнтно плавящимися соединениями

Примером несколько более сложной бинарной системы является система $\text{CaSiO}_3-\text{CaAl}_2\text{O}_4$ (рис. 9.8), которая особенно интересна для цементной промышленности. Между двумя конечными членами, волластонитом (CaSiO_3) и CaAl_2O_4 , существует промежуточное соединение – минерал геленит ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), который полностью плавится при 1595°C с образованием жидкости того же состава. Такое «нормальное» плавление называется *конгруэнтным*. Соединения, являющиеся конечными членами, также плавятся конгруэнтно.

Эту систему можно представить в виде двух простых бинарных систем $\text{CaSiO}_3-\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ и $\text{CaAl}_2\text{O}_4-\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$. При кристаллизации расплава (A), более богатого кремнеземом, чем геленит, его состав будет смещаться до бинарной эвтектики в точке C . Состав расплава (B), обогащенного глинбземом, изменяясь, при кристаллизации стремится к точке бинарной эвтектики D .

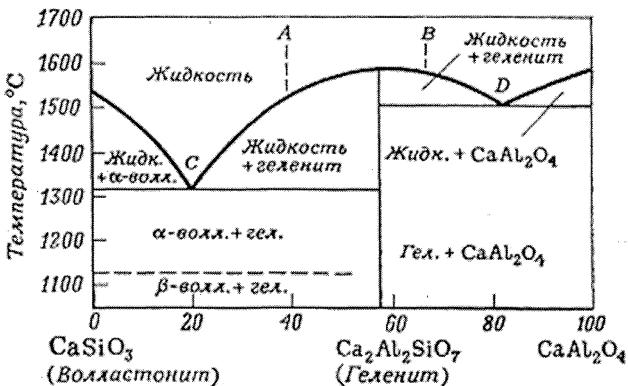


Рис. 9.8. Бинарная система $\text{CaSiO}_3 - \text{CaAl}_2\text{O}_4$ [8]

В зависимости от соотношения двух компонентов в исходном расплаве конечный кристаллический продукт будет представлять собой смесь волластонита и геленита, или геленита и CaAl_2O_4 , либо чистые соединения – геленит, волластонит или CaAl_2O_4 [6].

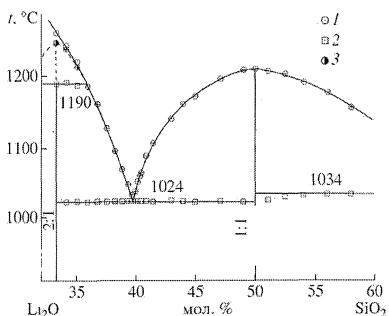


Рис. 9.9. Фазовая диаграмма системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ в области составов 33,33 – 58 мол. % SiO_2 (1 – 3 – экспериментальные данные) [4]

Силикаты лития используются в производстве для синтеза стекла и керамики, а также являются компонентами большого количества минералов. В связи с этим они представляют интерес для химии, геохимии и минералогии [4]. На рисунке 9.9 приведен пример эвтектики ортосиликата лития ($2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$) с метасиликатом лития ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$) при температуре 1024°C и составе 39,8 мол. % SiO_2 . Метасиликат лития плавится конгруэнтно при 1211°C. В области с содержанием оксида кремния больше 50 мол. % на термограммах нагревания был замечен тепловой эффект при 1034°, относящийся к эвтектике между метасиликатом и дисиликатом лития [4].

Системы с инконгруэнтно плавящимися соединениями

Целый ряд соединений, пусть даже весьма стабильных, разлагается на исходные компоненты, не доходя до температуры плавления. Получающиеся при этом диаграммы несколько сложнее. Пусть в системе $A-B$ образуется единственное соединение состава AM_y плавящееся инконгруэнтно. Тогда принципиально возможными оказываются два варианта: разложение соединения может происходить ниже температуры одной или обеих потенциально возможных эвтектик. В последнем случае такая система мало отличается от системы с простой эвтектикой и может быть получена из нее добавлением двух областей сосуществования соединения с исходными компонентами ниже температуры разложения соединения. Для первого случая диаграмма представлена на рис. 9.10.

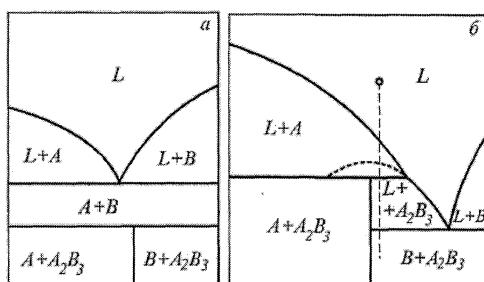
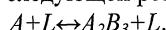


Рис. 9.10. Два варианта диаграмм состояния для систем с образованием инконгруэнтно плавящегося соединения

На ней можно выделить две горизонтальные прямые, соответствующие кристаллизации эвтектики $B+Ay_2B_3$ разложению соединения. Последняя называется линией перитектики. Ниже нее правая часть диаграммы в целом аналогична разобранной ранее, а левая образована единственным полем, соответствующим смеси твердых фаз A и Ay_2B_3 . Наибольший интерес представляют превращения в ходе охлаждения расплавов, состав которых находится над линией перитектики. Охлаждение таковых ниже температуры линии, соответствующей ликвидусу, приведет к кристаллизации вещества A и изменению состава расплава в сторону обогащения компонентом B . Ситуация эта вполне аналогична той, которая реализовалась бы для системы $A-B$ с простой эвтектикой. Однако при температуре перитектики начнется кристаллизация вещества Ay_2B_3 , причем этот процесс будет происходить при постоянной температуре, поскольку ввиду сосуществования трех фаз состояние системы окажется инвариантным. Действительно, на прямой перитектики будут сосуществовать расплав, соединение и одна из фаз A или B . Выбор последней зависит от того, левее или правее стехиометрического состава был выбран исходный расплав. Для конденсированной двухкомпонентной системы число степеней свободы при температуре перитектики равно нулю. При этом охлаждающаяся жидкость будет реагировать с уже выделившимся веществом A по следующей реакции:



Эта реакция называется перитектической и приводит к образованию соединения и изменению состава расплава. Если состав смеси обогащен компонентом A , то ниже температуры перитектики существует лишь смесь двух кристаллических фаз, в противном случае после кристаллизации части соединения образуется также жидкость состава u . Дальнейшее охлаждение последней приводит к выделению дополнительных количеств фазы A_2B_3 и изменению состава расплава, пока он не достигнет точки эвтектики.

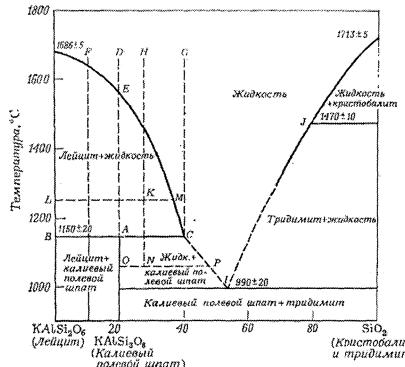


Рис. 9.11. Бинарная система $\text{KAlSi}_2\text{O}_6 - \text{SiO}_2$

Бинарная система $\text{KAlSi}_2\text{O}_6 - \text{SiO}_2$ (рис. 9.11) интересна поведением промежуточного соединения — калиевого полевого шпата. В отличие от промежуточного соединения в системе, показанной на рис. 9.8, этот минерал, будучи нагрет до температуры $\sim 1150^\circ\text{C}$, разлагается с образованием смеси жидкости: и кристаллов, причем ни одна из двух вновь получившихся фаз не отвечает составу исходной твердой фазы. Этот тип реакции называется *инконгруэнтным плавлением*. Конечные члены системы плавятся конгруэнтно. Составы фаз, образующихся при инконгруэнтном плавлении, для точки A устанавливаются проведением горизонтальной соединительной линии через эту точку; одна фаза является лейцитом (точка B), а другая — жидкостью состава C . Относительные пропорции двух фаз можно найти с помощью правила рычага. Инконгруэнтное поведение полевого шпата наблюдается как при плавлении, так и при кристаллизации. Рассмотрим жидкость D по составу точно отвечающую калиевому полевому шпату. При охлаждении ее до точки E на ликвидусе начинает кристаллизоваться лейцит. Падение температуры в системе приводит к обогащению расплава компонентом SiO_2 , как это явствует из наклона кривой ликвидуса. В конечном счете, состав расплава отвечает точке C . При соответствующей ей температуре калиевый полевой шпат стабилен, что определяется следующей реакцией: жидкость + лейцит \rightarrow калиевый полевой шпат. Реакция инвариантна, так как в ней участвуют три фазы, и, следовательно, доходит до конца при постоянной температуре, как это видно из диаграммы. Образовавшийся полевой шпат остается устойчивым при охлаждении до комнатной температуры. Реакция, происходящая в точке C , является

перитектической, а не эвтектической, а точка С носит название *перитектической, или реакционной, точки*.

Правильный порядок выделения фаз при охлаждении и нагревании системы можно определить, проведя вертикальную линию (так называемую линию постоянного состава, или *изо-плету*) через точку состава. Этот способ, однако, говорит лишь о последовательной смене фазовых ассоциаций, которая устанавливается на основании пересечения изоплетой полей первичной кристаллизации, но не показывает частных реакций, происходящих в процессе охлаждения или нагревания системы. Например, из рисунка 9.11 видно, что жидкость состава F при охлаждении вначале образует лейцит + жидкость, а на последнем этапе кристаллизации – лейцит + калиевый полевой шпат. При охлаждении любой жидкости, состав которой лежит между лейцитом и калиевым полевым шпатом, в конечном счете образуется (в условиях равновесия) смесь лейцита и калиевого полевого шпата. В процессе остывания жидкость такого состава первоначально выделяет лейцит, изменения при этом свой состав до соответствующего перитектической точке С; затем начинается реакция, приводящая к образованию калиевого полевого шпата. Как вытекает из состава исходного расплава, существует избыток лейцита по сравнению с жидкостью. Следовательно, весь лейцит не будет использован при реакции с жидкостью на образование полевого шпата. Конечный кристаллический продукт будет состоять из полевого шпата, полученного в процессе перитектической реакции, и избытка не израсходованного в этой реакции лейцита.

Подобным же образом из любой жидкости, состав которой отвечает диапазону между точками D и G, при охлаждении до комнатной температуры образуется смесь калиевого полевого шпата и кремнезема. Из расплава состава H, при охлаждении до ликвидуса, первоначально образуется лейцит. Непрерывное выделение его приводит к смещению состава остаточной жидкости в перитектическую точку С. Так как жидкость в этом случае преобладает над лейцитом, последний полностью израсходуется на реакцию образования калиевого полевого шпата. После завершения перитектической реакции (точка С) остается некоторое количество жидкости. Дальнейшее падение температуры ведет к кристаллизации дополнительных количеств полевого шпата, а состав остаточной жидкости смещается вдоль кривой ликвидуса полевого шпата до эвтектической точки I. Здесь в эвтектических пропорциях кристаллизуются полевой шпат и тридимит до полного затвердевания расплава.

Изучение части диаграммы, характеризующей составы, обогащенные SiO₂, свидетельствует о том, что кремнезем в пределах температур, показанных на диаграмме, существует в двух различных структурных формах, или полиморфных модификациях. При температуре выше 1470 °С устойчивой фазой является кристобалит, а ниже этой температуры – тридимит. Таким образом, при температуре выше 1470 °С кремнезем кристаллизуется в виде кристобалита. Диаграмма показывает, что при охлаждении (в равновесных условиях) структурная перестройка приводит к инверсии кристобалита в тридимит. Однако

в действительности этот процесс протекает очень медленно, и кристобалит часто присутствует как метастабильная фаза в условиях комнатной температуры. При температуре ниже 1470 °С кремнезем должен кристаллизоваться в виде тридимита. Хотя на диаграмме и не показано, обе эти полиморфные модификации, прежде чем достичь комнатной температуры, должны перейти в кварц.

Ликвидусы кристобалита и тридимита в этой системе представляют собой плавную изогнутую линию от точки плавления чистого кремнезема до точки эвтектики I. В большинстве систем, характеризующихся наличием полиморфных переходов при температурах ликвидуса, наблюдается небольшое изменение наклона кривой ликвидуса в точке инверсии (точка D на рисунке 9.11).

На рисунке 9.11 видно, что при равновесных условиях на конечных этапах реакций возможно образование следующих кристаллических продуктов: чистого лейциита, чистого калиевого полевого шпата, чистого тридимита, смеси калиевого полевого шпата с лейцитом и смеси калиевого полевого шпата с тридимитом. Из этой же диаграммы следует, что лейцит и полиморфные модификации кремнезема не могут стабильно сосуществовать. Но в естественных условиях не все реакции протекают равновесно и изредка возникают неравновесные минеральные ассоциации; в частности, это может иметь место в том случае, когда охлаждение системы происходит настолько быстро, что равновесие не достигается. Предположим, что жидкость состава Q охлаждается до перитектики. При этой температуре будем иметь смесь лейциита и жидкости. В равновесных условиях жидкость и лейцит должны были бы полностью прореагировать с образованием калиевого полевого шпата. Но если система охлаждается до указанной стадии очень быстро, реакция может не дойти до конца, и в таком случае только внешняя часть кристаллов лейциита успеет перейти в полевой шпат. Реакция жидкость — кристалл всегда начинается с поверхности зерен лейциита, и при этом образуется полевошпатовая кайма. Для того чтобы реакция прошла полностью, жидкость должна диффундировать через внешний слой до центральных частей кристаллов. Это требует достаточно длительного времени. Если же система охлаждается очень быстро, процесс может остаться незавершенным и конечный продукт кристаллизации будет содержать «зашщищенные» кристаллы. Оставшаяся жидкость либо закалится в стекло, либо из нее будет продолжаться выделение полевого шпата вдоль ликвидуса от С до I до тех пор, пока не начнется совместная кристаллизация калиевого полевого шпата и тридимита в эвтектической точке.

Если кристаллизация следует по второму, неравновесному, пути, конечная ассоциация должна состоять из калиевого полевого шпата, лейциита и тридимита. Число и пропорции образующихся в неравновесных условиях фаз не могут быть определены по правилу рычага и изменяются в зависимости от скорости охлаждения. Подобным образом при нагреве, если скорость нагревания чрезвычайно велика, для калиевого полевого шпата существует возможность переходить непосредственно в жидкость соответствующего состава, не образуя промежуточного минерала лейциита.

В системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ ортосиликат лития плавится инконгруэнтно, кроме того такие соединения образуются, например, в системах $\text{Cu}-\text{Ga}$, $\text{Cr}-\text{C}$, $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$, и т.д.

Твердые растворы с неограниченной и ограниченной взаимной растворимостью компонентов

Твердые растворы (смешанные кристаллы) – однородные системы переменного состава (как и жидкие растворы), т.е. твердая фаза не представляет собой кристаллов чистого компонента или химического соединения, а состоит из двух или более компонентов, одновременно участвующих в образовании кристаллов и равномерно распределяющихся в нем.

Твердые растворы бывают двух типов:

1. **Твердые растворы внедрения** – атомы (молекулы) растворяемого компонента размещаются в пустых местах решетки растворителя между ее узлами. Эти растворы могут образоваться лишь при условии, что размеры частиц растворяющегося вещества невелики. По мере накопления внедряемого вещества устойчивость решетки растворителя уменьшается, и, следовательно, имеет место ограниченная растворимость. Пример – раствор углерода в железе.

2. **Твердые растворы замещения** – атомы (ионы) растворяемого вещества располагаются в узлах кристаллической решетки вместо атомов растворителя. Важно, чтобы кристаллические структуры замещающего и замещаемого компонента были достаточно близки и чтобы радиусы атомов (ионов) различались не очень сильно. При этих условиях устойчивыми могут оказаться твердые растворы любого состава и имеет место неограниченная растворимость компонентов бинарной смеси; можно получить непрерывный ряд твердых растворов от 0 до 100% каждого компонента. Пример: системы $\text{AgCl}-\text{NaCl}$, $\text{Au}-\text{Ag}$, $\text{Au}-\text{Pd}$, $\text{Ag}-\text{Pd}$, $\text{Cu}-\text{Pd}$, $\text{Cu}-\text{Ni}$, $\text{Cu}-\text{Au}$.

В некоторых кристаллических системах в зависимости от условий (от T) наблюдается как неограниченная, так и ограниченная растворимость компонентов. При этом однородный твердый раствор превращается в смесь мелких кристаллов двух типов. Этот переход называется **разрывом сплошности** и соответствует расслоению жидким раствором [5].

Так, плагиоклазы, образуют непрерывные твердые растворы между чистыми натриевым и кальциевым конечными членами ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Большинство встречающихся в природе плагиоклазов имеет промежуточный состав, не отвечающий чистым конечным членам, который, как правило, записывают в сокращенном виде; например, An_67 означает, что плагиоклаз содержит 67 вес. % компонента $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (анортита) и 33 вес. % компонента $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (альбита). Система $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (рис. 9.12) была впервые исследована в 1913 г. Боузном и является ранней из систем, изученных для нужд геологии и керамической промышленности.

Для системы такого рода прежде всего следует отметить, что расплаву какого-либо состава при кристаллизации соответствует плагиоклаз только одного

состава. И лишь в условиях неравновесной кристаллизации из одной жидкости могут образоваться кристаллы плагиоклаза двух различных составов.

В своей простейшей форме фазовые диаграммы систем, содержащих твердые растворы, характеризуются двумя кривыми. Над верхней кривой, ликвидусом, находится поле, содержащее только жидкую fazу; под нижней кривой, солидусом, расположено поле твердой fazы. Между кривыми ликвидуса и солидуса находится поле, в пределах которого существуют твердая и жидккая fazы. Составы и относительные количества существующих жидкой и твердой faz определяются с помощью горизонтальных, соединительных линий. Система, состав и температура которой отвечают точке *A* (рис. 9.12), содержит жидкость состава *B* и кристаллы состава *C*. Согласно правилу рычага, длина линии *AC* пропорциональна количеству оставшейся жидкости, а длина линии *BA* – количеству выделившихся кристаллов.

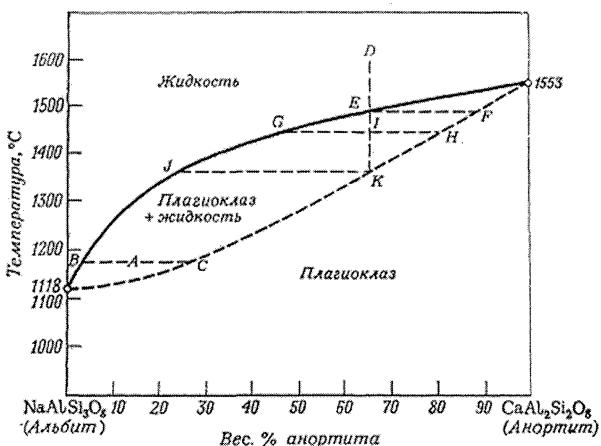


Рис. 9.12. Бинарная система $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ – $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

Положение солидуса и ликвидуса в системах такого рода обуславливает своеобразный ход кристаллизации. При охлаждении жидкости *D* до ликвидуса в точке *E* начинают образовываться кристаллы, состав которых отвечает точке *F*. Поскольку такие кристаллы богаче компонентом $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, чем исходная жидкость, поскольку остаточная жидкость обогащается компонентом $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$. Следствием такого изменения состава жидкости является падение температуры ее затвердевания, которое происходит вдоль линии ликвидуса. Однако, как можно видеть при изучении горизонтальных соединительных линий, жидкость не может существовать в равновесии с кристаллами, которые были образованы ранее; таким образом, жидкость состава *G* стабильно существует только с кристаллами состава *H*, а не с ранее образовавшимися кристаллами *F*. Линия ликвидуса показывает, каким образом происходит изменение состава жидкости при ее охлаждении; в каждой точке ликвидуса из жидкости выделяются

кристаллы, которые находятся в равновесии с ней (т. е. жидкости G соответствуют кристаллы H , жидкости J – кристаллы K и т. д.). Одновременно посредством диффузии жидкость реагирует с ранее выделившимися кристаллами, изменения их состав. Следовательно, по мере изменения состава жидкости от E до J вдоль линии ликвидуса состав всех образующихся и ранее образовавшихся кристаллов одновременно и непрерывно изменяется от F до K . Последняя порция жидкости оказывается израсходованной в тот момент, когда состав кристаллов в точке K аналогичен составу исходной жидкости D . Плагиоклаз является устойчивой фазой в течение всего процесса охлаждения до комнатной температуры (не считая низкотемпературных структурных изменений, не показанных на диаграмме).

В системах подобного типа, где происходит непрерывная реакция между изменяющимися расплавом и ранее выделившимися кристаллами, из-за неравновесных условий всегда возможны реакции, не идущие до конца. Неполные реакции обычны и в природных и в искусственных плагиоклазодержащих системах и обусловлены изменением скорости кристаллизации. В результате взаимодействия между остивающим расплавом и ранее выделившимися кристаллами, обогащенными Ca , образуются зональные по составу плагиоклазы с краевой зоной, в которой содержание щелочной составляющей больше, чем в ядре. Границы зон либо четко выражены, либо постепенны, в зависимости от режима охлаждения. Если центральные части кристаллов плагиоклаза обогащены кальцием по сравнению с общим валовым составом системы, то наружные зоны будут более щелочными. Отсюда следует, что состав конечного расплава будет изменяться в направлении более высокого содержания щелочного компонента, чем это можно было бы ожидать в равновесных условиях.

Трёхкомпонентные системы

Для построения полной диаграммы состояния трёхкомпонентной системы нужна система координат из пяти взаимно перпендикулярных осей, по которым можно было бы откладывать T , P , мольные объёмы различных фаз и мольные доли первого и второго компонентов. Осуществить подобную диаграмму невозможно. Проекция этой диаграммы на четырёхмерное пространство в осях T , P , мольные доли двух компонентов тоже не может быть построена. Лишь после дальнейшего упрощения, приняв, например, давление постоянным, получаем возможность построить трёхмерную диаграмму, отражающую зависимость состава и числа фаз в равновесных системах от исходного состава и от T при постоянном P . Очень часто для ещё большего упрощения принимаются постоянными и P и T ; строится двумерная диаграмма. Двумерные диаграммы отражают различные состояния системы и фазовые переходы, наблюдающиеся только при выбранных значениях P и T . При построении диаграммы состояния трёхкомпонентной системы состав её изображают на плоскости, а в направлении, перпендикулярном плоскости, откладывают T (P принимается постоянным) или P (постоянной принимается T).

Состав трёхкомпонентной системы удобно изображать, пользуясь треугольником Гиббса–Розебома. Розебом предложил для определения состава системы использовать отрезки трёх прямых, параллельных сторонам треугольника и проходящих от данной точки до пересечения с каждой из сторон треугольника (эти отрезки нанесены на рис. пунктиром). Линии, параллельные одной из сторон треугольника, представляют собой геометрические места точек, соответствующих ряду смесей с одинаковым содержанием одного из компонентов. Линии, проведённые из вершин треугольника до пересечения с противолежащей стороной, являются геометрическими местами точек, соответствующих ряду систем, в которых отношение между содержанием двух компонентов остаётся постоянным. К треугольной диаграмме, так же как и к диаграмме бинарных систем, приложимо правило рычага.

Вершины равностороннего треугольника (рис. 9.13) соответствуют чистым веществам А, В и С. Стороны, соединяющие вершины, являются осями для изображения составов систем из двух компонентов АВ, ВС и АС.

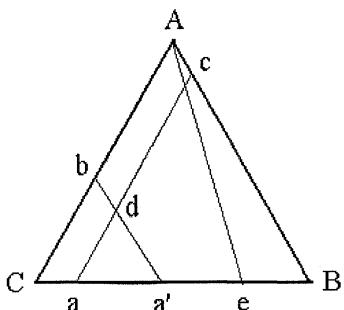


Рис. 9.13. Треугольник Гиббса–Розебома
Все точки внутри треугольника выражают
составы трехкомпонентных систем

Ввиду того, что в вершине А треугольника концентрация А максимальна (100%), а на стороне ВС она равна нулю, то концентрация А пропорциональна степени удаленности фигутивной точки внутри треугольника от стороны ВС. Розебом предложил определять концентрации компонентов по величинам отрезков, проведенных из фигутивной точки параллельно сторонам треугольника. Например, для точки d (рис. 9.13) концентрация А пропорциональна отрезку ad , или равному ему $a'd$, а концентрации В и С определяются отрезками bd и cd соответственно. Сумма всех таких отрезков (ad , bd и cd) равна стороне треугольника, длина которой и принята за 100%. Можно доказать, что на линии, проходящей через вершину треугольника, например, на всей линии Ae, отношение концентраций компонентов С и В одинаково и равно в данном случае отношению длин отрезков Be и Ce. Если приготовить смесь компонентов В и С состава, соответствующего точке e на диаграмме, а затем добавлять только компонент А, то фигутивная точка всей системы будет двигаться по прямой линии от точки e к А.

Ограниченнaя взаимная растворимость трех жидкостей

Жидкие трехкомпонентные системы могут состоять из жидких веществ, как дающих растворы любого состава, так и взаимно ограниченно растворимых. В последнем случае на диаграмме состояния появляется **область расслаивания**. Взаимная растворимость трех компонентов зависит от температуры, и в некоторых случаях при соответствующей критической температуре наступает взаимная неограниченная растворимость всех трех компонентов. Область ограниченной растворимости может иметь различные очертания.

Совершенно очевидно, что если хотя бы в одной двухкомпонентной системе, соответствующей какой-либо стороне концентрационного треугольника, имеет место жидкостная несмешиваемость, то в трехкомпонентной системе вблизи упомянутой стороны треугольника тоже обязательно должно иметь место фазовое разделение (рисунок 9.14, а). В тех случаях, когда области несмешиваемости имеются в двух двухкомпонентных системах, внутри трехкомпонентной системы очень часто область несмешиваемости располагается в форме сплошной полосы, соединяющей соответствующие области в двухкомпонентных системах (рисунок 9.14, б).

В то же время не столь уж редки случаи, когда область фазового разделения находится внутри трехкомпонентной системы и не выходит к границам концентрационного треугольника (рис. 9.14, в).

На рис. 9.14, а – в изображены границы куполов ликвации при каких-то определенных температурах. Для того чтобы дать представление об общей форме купола ликвации, необходимо нанести изотермы купола для ряда температур. В соответствии с общей теорией, в подавляющем большинстве случаев области ликвации занимают на треугольнике составов тем меньшую площадь, чем выше температура [9].

На рис. 9.15 приведена диаграмма состояния, соответствующая простейшей системе, в которой компоненты А и В, а также В и С неограниченно взаимно растворимы, а компоненты А и С взаимно ограниченно растворимы. Когда компоненты А и С практически нерастворимы друг в друге, точки Е и F смыкаются с точками А и В соответственно.

По эмпирическому правилу Тарасенкова продолжения всех нод на диаграммах подобного типа пересекаются в одной точке, лежащей на продолжении одной из сторон треугольника (той стороны, которая одновременно является коннодой сопряженных растворов из двух ограниченно растворимых жидкостей). Определив составы хотя бы одной пары сопряженных растворов (например, x и y), можно найти точку D и по ней построить систему нод для области расслаивания. Проведя из точки D касательную к кривой расслаивания, найдем точку K, отвечающую составу, при котором система становится гомогенной при данной температуре. Правило Тарасенкова соблюдается далеко не для всех систем.

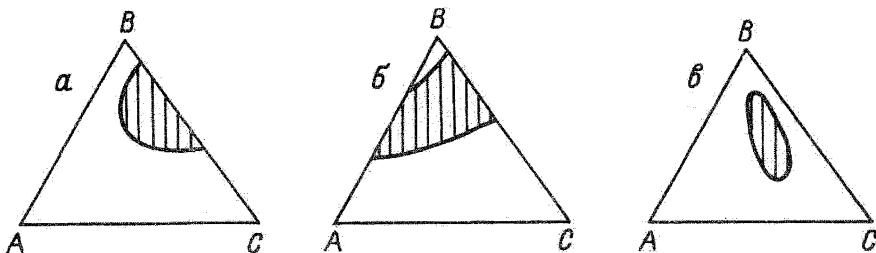


Рис. 9.14. Варианты фазового разделения в тройной системе, прилегающей к одной стороне концентрационного треугольника (а), для области ликвации, соединяющей соответствующие области в двух бинарных системах (б), и для области ликвации, замкнутой в пределах тройной системы (в)

Увеличению взаимной растворимости способствует прибавление третьего компонента – **гомогенизатора**.

Точка К – критическая точка, где составы сопряженных растворов становятся тождественными. Точка К, как правило, расположена асимметрично. Это обусловлено тем, что растворимость компонента В в растворах Е и F различна (для системы, изображенной на рис. 9.15, растворимость В в растворе, богатом А, больше, чем в растворе, богатом С).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Горшков, В. И. Основы физической химии / В. И. Горшков, И. А. Кузнецов. – 3-е изд. – М.: БИНОМ, 2009. – 407 с.
2. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение / О.В. Мазурин, Г.П. Роксова, В. И. Аверьянов, Т. В. Антропова. – Л.: Наука, 1991. – 276 с.
3. Жариков, В. А. Основы физической геохимии / В. А. Жариков. М.: МГУ, 2005. – 654 с.
4. Курс физической химии / Я. И. Герасимов, В. П. Древинг, Е. Н. Еремин и др. – М.-Л.: Химия, 1964. – Т.1. – 539 с.
5. Мешалкин, А. Б. Фазовые равновесия в системе Li₂O-SiO₂ в области 33.33 – 58 мол. % SiO₂ / А. Б. Мешалкин, А. Б. Каплун // Журнал неорганической химии. – 2004. – т. 49. – № 5. – С. 1–3.
6. Семиохин, И. А. Физическая химия / И. А. Семиохин. – М.: МГУ, 2001. – 272 с.
7. Элерс, Э. Г. Интерпретация фазовых диаграмм в геологии / Э. Г. Элерс, В. П. Петров. – М.: Мир, 1975. – 229 с.
8. Prince, A. T. The system albite-anorthite-sphen / A. T. Prince // Jour. Geology. – 1943. – № 51. – P. 1-16.
9. Rankin, G. A. The ternary system CaO-Al₂O₃-SiO₂ with optical study / G. A. Rankin, F. E. Wright // Am. Jour. Sci. – 1915. – № 39, 4th Ser., 39. – P. 1-79.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Стандартные энталпии, энтропии и энергии Гиббса некоторых веществ

Вещество	Состояние	ΔH°_f , кДж/моль	ΔS°_f , Дж/(мольК)	ΔG°_f , кДж/моль
Al ₂ O ₃	K	-1665,66	50,92	-1582,27
BaO	K	-581,30	64,5	-528,0
BaCO ₃	K	-1216,30	112,10	-1137,60
BaCl ₂	K	-844,00	123,7	-
BaSO ₄	K	-1459,0	123,1	-
Ba(OH) ₂	K	-941,60	108,5	-
BeO	K	-598,16	14,10	-569,00
BeCO ₃	K	958,10	50,40	-944,75
BeSO ₄	K	-1201,23	77,91	-1089,84
Be(OH) ₂	K	-902,49	48,95	-814,206
C	графит	0	5,69	0
C	алмаз	1,90	2,44	2,90
CO	Г	-110,52	197,91	-137,27
CO ₂	Г	-393,51	213,65	-394,38
CH ₄	Г	-74,85	186,19	-50,79
C ₂ H ₆	Г	-84,73	229,49	-17,49
C ₃ H ₈	Г	-104,50	269,90	-23,40
C ₂ H ₄	Г	52,47	219,28	68,34
C ₂ H ₂	Г	227,40	200,82	209,20

Продолжение приложения 1

Вещество	Состояние	ΔH°_j , кДж/моль	ΔS°_j , Дж/(мольК)	ΔG°_j , кДж/моль
C ₆ H ₆	Г	82,93	269,20	129,70
C ₆ H ₆	Ж	49,00	172,00	124,70
CS ₂	Г	115,28	237,76	67,09
Cl ₂	Г	0	222,95	0
C ₂ H ₅ OH	Г	-234,60	282,42	-168,07
C ₂ H ₅ OH	Ж	-276,94	161,00	-174,21
CH ₃ OH	Г	-201,17	239,73	-163,33
CH ₃ OH	Ж	-239,45	126,61	-167,09
CaO	К	-635,09	38,10	-604,20
CaCO ₃	К	-1206,60	91,71	-1128,75
CaSO ₄	К	-1436,28	106,69	-1323,91
Ca(OH) ₂	К	-986,5	83,40	-898,49
Cr	К	0	23,56	0
Cr ₂ O ₃	К	-1140,60	81,1	-1058,40
CuO	К	-162,00	42,74	-129,70
Cu ₂ O	К	-173,10	92,55	-146,0
CuCO ₃	К	-609,69	-148,78	-462,04
Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂	К	-1051,02	211,64	-900,90
CuSO ₄	К	-766,61	112,02	-658,35
CuSO ₄ ·5H ₂ O	К	-2279,36	300,41	-1879,86
Cu(OH) ₂	К	-445,00	78,0	-421,00
CuCl ₂	К	-218,00	108,07	-161,58
Fe	К	0	27,32	0
FeO	К	-264,85	60,75	-244,30
Fe ₃ O ₄	К	-1117,13	146,19	-1014,16

Продолжение приложения 1

Вещество	Состояние	ΔH_f° , кДж/моль	ΔS_f° , Дж/(мольК)	ΔG_f° , кДж/моль
Fe ₂ O ₃	K	-822,16	87,45	-740,34
FeCO ₂	K	-740,57	92,9	-666,67
FeSO ₄	K	-927,59	107,53	-819,78
Fe ₂ (SO ₄) ₃	K	-2580,27	282,84	-2253,06
Fe(OH) ₂	K	-561,68	87,86	-479,73
Fe(OH) ₃		-826,63	104,6	-699,65
H ₂	Г	0	130,59	0
H ₂ O	Г	-238,94	188,72	-228,61
H ₂ O	Ж	-285,83	70,08	-237,25
H ₂ O	K	-286,34	0,10	-236,24
H ₂ SO ₄	Ж	-814,21	156,90	-690,29
HCl	Г	-92,31	186,63	-95,20
HCl	Ж	-108,46	100,825	-110,36
H ₂ S	Г	-20,63	205,64	-33,56
K ₂ O	K	-362,33	96,23	-321,89
KCl	K	-436,56	82,55	-408,64
K ₂ SO ₄	K	-1439,3	175,56	-1321,29
KOH	K	-424,53	78,87	-378,51
Li ₂ O	K	-597,88	37,61	-561,60
LiCl	K	-408,36	59,29	-384,11
Li ₂ SO ₄	K	-1437,20	113,97	-1322,04
LiOH	K	-484,90	42,76	-438,30
MgO	K	-601,50	26,95	-568,4
MgCl ₂	K	-644,8	89,54	-595,27
MgCO ₃	K	-1096,00	65,09	-1012,1

Продолжение приложения 1

Вещество	Состояние	ΔH°_j , кДж/моль	ΔS°_j , Дж/(мольК)	ΔG°_j , кДж/моль
MgSO ₄	K	-1287,42	91,55	-1173,19
Mg(OH) ₂	K	-924,35	63,18	-833,51
Mn	K	0	31,92	0
MnO	K	-385,20	58,85	-362,62
MnSO ₄	K	-1066,75	112,55	-958,99
MnCl ₂	K	482,051	118,24	-440,39
Mn(OH) ₂	K	-699,98	94,89	-618,69
Na ₂ O	K	-414,84	75,27	-376,13
Na ₂ CO ₃	K	-1129,43	134,98	-1045,67
NaCl	K	-411,41	72,15	-384,38
Na ₂ SO ₄	K	-1389,51	149,58	-1271,735
NaVO ₃	K	1148,09	113,8	1066,41
NaOH	K	-425,93	64,43	-379,82
NH ₄ Cl	K	-314,22	95,81	-203,17
NH ₄ OH	K	-361,27	165,56	-254,23
N ₂	Г	0	191,49	0
NOCl	Г	52,47	261,63	66,82
NO	Г	90,37	210,2	86,69
NO ₂	Г	33,18	240,46	51,84
N ₂ O	Г	82,05	219,88	104,20
NH ₃	Г	-46,19	192,50	-16,45
O ₂	Г	0	205,03	0
Pb	K	0	64,8	0
PbO	K	-218,60	67,84	45,81

Окончание приложения 1

Вещество	Состояние	ΔH°_f , кДж/моль	ΔS°_f , Дж/(мольК)	ΔG°_f , кДж/моль
PbSO ₄	К	-920,65	148,57	-813,34
P	К (белый)	0	41,07	0
P	К (красный)	-17,36	22,80	-11,91
P	К (черный)	-38,91	22,68	-33,42
PCl ₃	Г	-279,49	311,708	-260,45
PCl ₅	Г	-374,90	352,71	-305,00
S	Ромб.	0	31,9	0
SO	Г	0,418	221,84	-25,64
SO ₂	Г	-296,9	248,07	-300,2
SO ₃	Г	-395,85	256,69	-371,162
Sn	К	0	51,18	0
SnO	К	-280,71	57,17	-256,88
SnO ₂	К	-577,63	49,01	-519,87
SnCl ₂	Ж	-330,95	306,27	-375,91
SnCl ₄	Ж	-528,86	258,99	-457,75
SnSO ₄	Ж	-921,44	-4,7	-772,89
Sn(SO ₄) ₂	Ж	-1824,39	-189,93	-1488,93
Sn(OH) ₂	Ж	-470,53	-44,42	-341,87
Sn(OH) ₄	Ж	-922,57	-269,34	-626,81
SrCl ₂	К	-834,33	114,85	-785,49
SrCl ₂ • 6H ₂ O	К	-2628,81	393,3	-2246,11
V ₂ O ₃	К	-1219,05	98,32	-1139,43

Приложение 2

Электрохимический ряд напряжений металлов

Li→Rb→K→Ba→Sr→Ca→Na→Mg→Al→Mn→Zn→Cr→Fe→Cd→Co→Ni→Sn→Pb→**H**→Sb→Bi→Cu→Hg→Ag→Pd→Pt→Au

Приложение 3

Таблица растворимости

Ион	OH ⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	S ²⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	SiO ₃ ²⁻	PO ₄ ³⁻
H ⁺		P	P	P	P	P	P	H	P
NH ₄ ⁺	P	P	P	P	P	P	P	?	-
K ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Na ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Ag ⁺	?	P	H	H	H	M	H	?	H
Ba ²⁺	P	P	P	P	H	H	H	H	H
Ca ²⁺	M	P	P	M	H	M	H	H	H
Mg ²⁺	H	P	P	H	H	P	H	H	H
Zn ²⁺	H	P	P	H	H	P	H	H	H
Cu ²⁺	H	P	P	H	?	P	H	?	H
Hg ²⁺	?	P	P	H	H	-	?	?	H
Pb ²⁺	H	P	P	H	H	H	H	H	H
Fe ²⁺	H	P	P	-	H	P	H	H	H
Fe ³⁺	H	P	P	-	?	P	?	?	H
Al ³⁺	H	P	P	-	?	P	?	?	H
Cr ³⁺	H	P	P	-	-	P	?	?	H

Учебное издание

**Королева Ольга Николаевна,
Петухов Василий Сергеевич**

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Тексты лекций

Техн. редактор *A.B. Миних*

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 22.11.2012. Формат 60×84 1/16. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 5,35. Тираж 50 экз. Заказ 460/574.

Отпечатано в типографии Издательского центра ЮУрГУ.
454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.