И. Пригожин, Р. Дефей

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА



CHEMICAL THERMODYNAMICS

I. PRIGOGINE

Professor in the Université libre de Bruxelles
(Faculty of Science)

and

R. DEFAY

Professor in the Université libre de Bruxelles
(Faculty of Applied Science)

Translated by *D. H. EVERETT*

LONGMANS GREEN AND CO
LONDON · NEW YORK · TORONTO
1954

И. ПРИГОЖИН, Р. ДЕФЭЙ

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО
ПОД РЕДАКЦИЕЙ КАНД. ХИМ. НАУК *В. А. МИХАЙЛОВА*

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
НОВОСИБИРСК · 1966

СОДЕРЖАНИЕ

От редактора русского перевода 11
Предисловие авторов к русскому изданию 12
Введение 13
Система обозначений 18
Список обозначений 20

Глава I. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПЕРЕМЕННЫЕ

§ 1. Вводные определения 27
§ 2. Экстенсивные и интенсивные переменные 29
§ 3. Свойства парциального мольного объема 32
§ 4. Химические реакции в системе с компонентов 34
§ 5. Скорость реакции 38
§ 6. Одновременно протекающие реакции 38
§ 7. Многофазные системы 40
§ 8. Обобщенное определение степени полноты превращения. 42
§ 9. Превращения в закрытой системе 42
§ 10. Открытые системы 43

Глава II. ПРИНЦИП СОХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ

§ 1. Формулировка принципа сохранения энергии 44
§ 2. Теплота реакции и калорические коэффициенты при переменных T, V, ξ . 45
§ 3. Теплота реакции и калорические коэффициенты при переменных T, p, ξ . 47
§ 4. Соотношения между калорическими коэффициентами 49
§ 5. Уравнения Клаузиуса и Кирхгофа 50
§ 6. Теплота реакции и энтальпия 52

Глава III. ПРИНЦИП ВОЗРАСТАНИЯ ЭНТРОПИИ

§ 1. Обратимые и необратимые процессы 54
§ 2. Формулировка второго закона термодинамики: изменения энтропии и возрастание энтропии 56
§ 3. Термодинамические потенциалы 57
§ 4. Возрастание энтропии при физико-химических изменениях в однородных системах 59
§ 5. Возрастание энтропии и скорость реакции 60
§ 6. Значение понятия о химическом сродстве реакции 61
§ 7. Одновременно протекающие реакции 62
§ 8. Сравнение с методом Шоттки, Улиха и Вагнера 63
§ 9. Статистическая интерпретация возрастания энтропии 64

Глава IV. ХИМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО

§ 1. Введение 67
§ 2. Сродство и теплота реакции 67
§ 3. Сродство как функция температуры 69
§ 4. Сродство и термодинамические потенциалы 70
§ 5. Одновременно протекающие реакции 76
§ 6. Полный дифференциал сродства 77

Глава V. СРЕДНИЕ ЗНАЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СРОДСТВА

§ 1. Введение 79
§ 2. Средние значения теплоты реакции 79
§ 3. Средние значения химического сродства 80
§ 4. Соотношения между теплотой реакции и средним сродством 81

Глава VI. ХИМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

§ 1. Закрытые и открытые системы 84
§ 2. Фундаментальные теоремы 85
§ 3. Термодинамические потенциалы как функции химических потенциалов . 87
§ 4. Уравнения Гиббса — Дюгема 89
§ 5. Химические потенциалы и производная $\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \xi}$ 91
§ 6. Многофазные системы 92

Глава VII. ИДЕАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ И СИСТЕМЫ СРАВНЕНИЯ

§ 1. Определение идеальных систем 95
§ 2. Уравнения для μ_{ij} и $\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}$ 96
§ 3. Парциальные мольные величины 98
§ 4. Сродство в однофазной идеальной системе 99
§ 5. Химическое равновесие в однофазной идеальной системе 100
§ 6. Идеальные многофазные системы 100
§ 7. Стандартные термодинамические функции 102
§ 8. Системы сравнения. Активность и коэффициенты активности 104
§ 9. Стандартное сродство и константа равновесия 107
§ 10. Изменение стандартного сродства с температурой 108

Глава VIII. СТАНДАРТНОЕ ХИМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО

§ 1. Стандартное сродство, стандартные теплоты и стандартные энтропии реакций 109
§ 2. Стандартное сродство образования 109
§ 3. Смысл величины стандартного сродства 110
§ 4. Расчет стандартного сродства для реакции, не включенной в таблицу . . 112
§ 5. Применение таблицы значений стандартного сродства 112
§ 6. Таблица значений стандартного сродства образования, стандартных теплот образования и стандартных энтропий 114
§ 7. Разложение гексана 119

Глава IX. ТЕПЛОВАЯ ТЕОРЕМА НЕРНСТА

§ 1. Постановка задачи 122
§ 2. Калориметрическое определение энтропии химического соединения . . . 122
§ 3. Приближенные расчеты, основанные на теореме Нернста 127

Глава X. ИДЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

§ 1. Уравнение состояния идеального газа 129
§ 2. Термодинамические функции идеального газа 130
§ 3. Теплоемкость идеального газа. Химические постоянные 131
§ 4. Смеси идеальных газов 136
§ 5. Химические потенциалы и химическое сродство в смеси идеальных газов 138
§ 6. Влияние температуры на константу равновесия 140
§ 7. Расчет химического сродства для данного состояния системы относительно стандартного химического сродства 141
§ 8. Расчет констант равновесия по энтропиям и теплотам образования . . . 142
§ 9. Константы равновесия и химические постоянные 143
§ 10. Максимальный выход реакции 144
§ 11. Парциальные мольные величины в смеси и в чистом газе 146

Глава XI. РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

§ 1. Расчет термодинамических функций по уравнению состояния 148
§ 2. Вириальные коэффициенты 150

§ 3. Уравнение состояния ван дер Ваальса 155
§ 4. Влияние неидеальности газа на химическое равновесие 157
§ 5. Летучесть реального газа 159
§ 6. Летучести в смеси реальных газов 160
§ 7. Активности и коэффициенты активности в смеси реальных газов 162

Глава XII. КОНДЕНСИРОВАННЫЕ ФАЗЫ

§ 1. Коэффициенты расширяемости и сжимаемости 164
§ 2. Уравнение состояния конденсированных фаз 166
§ 3. Влияние температуры и давления на термодинамические функции конденсированных фаз 168
§ 4. Влияние температуры и объема на термодинамические функции конденсированных фаз 170
§ 5. Термодинамические свойства твердых тел 172
§ 6. Термодинамические свойства жидкостей 174

Глава XIII. ПРАВИЛО ФАЗ ГИББСА И ТЕОРЕМА ДЮГЕМА

§ 1. Правило фаз 179
§ 2. Однокомпонентные системы 180
§ 3. Двойные системы 182
§ 4. Тройные системы 185
§ 5. Условия замкнутости 188
§ 6. Теорема Дюгема 189
§ 7. Выбор независимых переменных 190
§ 8. Об азеотропных системах и безразличных состояниях 192

Глава XIV. ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

§ 1. Уравнение Клаузиуса — Клапейрона 194
§ 2. Постоянные давления пара и химические постоянные 197
§ 3. Давление пара и энтропия испарения 198
§ 4. Давление пара и свободный объем 199
§ 5. Энтропия плавления 201

Глава XV. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ

§ 1. Изменение энтропии при возмущении 204
§ 2. Критерий устойчивости 205
§ 3. Устойчивость по отношению к односторонним возмущениям 206
§ 4. Устойчивость фаз 207
§ 5. Условия термической и механической устойчивости 208
§ 6. Условия механической устойчивости высшего порядка 212
§ 7. Тройные и множественные точки 212
§ 8. Устойчивость по отношению к двусторонним возмущениям 214
§ 9. Взаимосвязь между состояниями устойчивого равновесия при постоянных T и p и при постоянных T и V 215
§ 10. Устойчивость по отношению к адиабатическим возмущениям 216
§ 11. Условия устойчивости высшего порядка 216
§ 12. Устойчивость по отношению к диффузии в двойной системе 217
§ 13. Одновременно протекающие реакции 219
§ 14. Устойчивость по отношению к диффузии в c-компонентной системе . . 221
§ 15. Химическое равновесие в устойчивой фазе 224
§ 16. Сравнение принятого способа рассмотрения со способом Гиббса 225

Глава XVI. УСТОЙЧИВОСТЬ И КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

§ 1. Изотермы чистого вещества. Теорема Максвелла 226
§ 2. Геометрическая интерпретация устойчивости в терминах свободной энергии F 229
§ 3. Статистическая проблема фазовых переходов 230
§ 4. Критические явления при испарении двойных смесей 230
§ 5. Критические явления растворения в двойных смесях 232
§ 6. Критические явления и устойчивость по отношению к диффузии . . . 234
§ 7. Геометрическая интерпретация условия устойчивости по отношению к диффузии 235

§ 8. Связь между условиями механической устойчивости и устойчивости по отношению к диффузии в двойных системах 237
§ 9. Расслаивание в регулярных растворах 240
§ 10. Взаимная растворимость в твердом состоянии 242
§ 11. Критические явления в тройных системах 243
§ 12. Примеры критических явлений растворения в тройных системах 248
§ 13. Влияние третьего компонента на взаимную растворимость двух жидкостей 248
§ 14. Спинодали в регулярных тройных растворах 252

Глава XVII. ТЕОРЕМЫ МОДЕРАЦИИ

§ 1. Общие формулы 254
§ 2. Модерация механических переменных 255
§ 3. Модерация состава 257
§ 4. Область применимости принципа Ле Шателье — Брауна 260

Глава XVIII. СМЕЩЕНИЯ ВДОЛЬ ЛИНИИ РАВНОВЕСИЯ

§ 1. Смещение равновесия в закрытых системах. Теоремы Вант-Гоффа и Ле Шателье 261
§ 2. Смещение равновесия в открытых системах 262
§ 3. Смещение равновесия в гетерогенных системах. Переход компонента из одной фазы в другую 264
§ 4. Сублимация 265
§ 5. Перенос двух компонентов из одной фазы в другую 267
§ 6. Теоремы Гиббса — Коновалова 269
§ 7. Знаки углов наклона линий сосуществования 273
§ 8. Аналитические условия максимума и минимума 273
§ 9. Условия наличия верхней и нижней критических температур растворения 275
§ 10. Влияние давления на критическую температуру растворения 278

Глава XIX. РАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ, ЯВЛЕНИЯ РЕЛАКСАЦИИ И ПЕРЕХОДЫ ВТОРОГО РОДА

§ 1. Определение равновесного процесса 281
§ 2. Условия равновесного процесса. Время релаксации сродства 281
§ 3. Конфигурационная теплоемкость 283
§ 4. Механические конфигурационные эффекты 285
§ 5. Пример расчета конфигурационной теплоемкости 286
§ 6. Точка Кюри. Кооперативные явления 288
§ 7. Влияние давления на температуру Кюри. Формулы Эренфеста 294
§ 8. Переходы высшего порядка 295
§ 9. Равновесные превращения при постоянной массе 296

Глава XX. РАСТВОРЫ

§ 1. Общие замечания 299
§ 2. Термодинамическая классификация растворов 299
§ 3. Основные свойства идеальных растворов 302
§ 4. Идеальные растворы и идеальные разбавленные растворы 305
§ 5. Статистическая интерпретация предельных законов очень разбавленных растворов 306
§ 6. Способы выражения концентрации 308
§ 7. Коэффициенты активности и осмотический коэффициент 310
§ 8. Сродство и химическое равновесие в растворах 311
§ 9. Закон распределения Нернста 313
§ 10. Осмотическое давление 314

Глава XXI. РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ — ПАР

§ 1. Давление пара идеальных растворов 319
§ 2. Давление пара предельно разбавленных растворов 321
§ 3. Давление пара неидеальных растворов. Выбор системы сравнения . . . 322
§ 4. Переход от одной системы сравнения к другой 325
§ 5. Аналитическая форма коэффициентов активности 326
§ 6. Взаимосвязь между коэффициентами активности в двойном растворе . . 327
§ 7. Уравнение Дюгема — Маргулеса и критерий Битти и Кэллингерта . . . 330
§ 8. Общее давление и парциальные давления 331
§ 9. Закон точек кипения 333

§ 10. Кривые кипения и конденсации для полностью смешивающихся жидкостей . . . 335
§ 11. Кривые кипения и конденсации для несмешивающихся жидкостей . . . 338

Глава XXII. РАВНОВЕСИЕ РАСТВОР — КРИСТАЛЛ. СИСТЕМЫ С ЭВТЕКТИКОЙ

§ 1. Кривая кристаллизации. Уравнение Шредера — ван Лаара 340
§ 2. Закон понижения температуры замерзания 342
§ 3. Энтропия плавления и кривая замерзания 343
§ 4. Расчет эвтектической точки 344
§ 5. Влияние давления на эвтектическую точку 346
§ 6. Влияние давления на растворимость 349

Глава XXIII. РАВНОВЕСИЕ РАСТВОР — КРИСТАЛЛ. СМЕШАННЫЕ КРИСТАЛЛЫ И СОЕДИНЕНИЯ ПРИСОЕДИНЕНИЯ

§ 1. Непрерывный ряд смешанных кристаллов 350
§ 2. Переход от смешанных кристаллов к системам с соединениями присоединения и эвтектическими точками 352
§ 3. Дистектические или безразличные точки 354
§ 4. Кривая растворимости соединения присоединения, если раствор идеален . 355
§ 5. Кривая растворимости соединения присоединения, если раствор неидеален 357
§ 6. Конгруэнтное и инконгруэнтное плавление 358

Глава XXIV. ИЗБЫТОЧНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

§ 1. Избыточные термодинамические функции 361
§ 2. Теплота смешения 363
§ 3. Межмолекулярные силы в конденсированных фазах 364
§ 4. Конфигурационная энергия 366
§ 5. Классификация отклонений от идеальности 370
§ 6. Избыточные термодинамические функции в области критической температуры растворения 371

Глава XXV. РЕГУЛЯРНЫЕ И АТЕРМАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ

§ 1. Регулярные растворы 373
§ 2. Область применимости модели регулярного раствора 375
§ 3. Межмолекулярные силы и избыточные термодинамические функции . . 376
§ 4. Атермальные растворы. Влияние размеров молекул на свойства растворов 379
§ 5. Влияние формы молекул 383
§ 6. Избыточная энтропия в растворах углеводородов 384

Глава XXVI. АССОЦИИРОВАННЫЕ РАСТВОРЫ

§ 1. Определение ассоциированных растворов 385
§ 2. Термодинамические свойства ассоциированных растворов 386
§ 3. Коэффициенты активности и спектроскопические свойства ассоциированных растворов 390
§ 4. Область применимости модели идеального ассоциированного раствора . . 392
§ 5. Виды ассоциации 395
§ 6. Коэффициенты активности и избыточные термодинамические функции . 401
§ 7. Избыточная энтропия ассоциированных растворов 402
§ 8. Ассоциация и расслаивание раствора на две фазы 404
§ 9. Ассоциация в тройных системах 407

Глава XXVII. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

§ 1. Условие электронейтральности 409
§ 2. Химический потенциал иона 409
§ 3. Сохранение суммы зарядов при химической реакции 410
§ 4. Средние химические потенциалы и средние ионные коэффициенты активности 411
§ 5. Закон действующих масс 413
§ 6. Давление пара растворов электролитов 413

§ 7. Растворимость . . . 414
§ 8. Осмотический коэффициент . . . 415
§ 9. Криоскопическое определение среднего ионного коэффициента активности 417
§ 10. Предельный закон для сильных электролитов . . . 419
§ 11. Концентрированные растворы . . . 420

Глава XXVIII. АЗЕОТРОПИЯ

§ 1. Условия азеотропного превращения . . . 421
§ 2. Теплота азеотропного испарения . . . 422
§ 3. Коэффициенты активности в состояниях однородного состава . . . 424
§ 4. Регулярные растворы и состояния однородного состава . . . 425
§ 5. Состояния однородного состава в смешанных кристаллах . . . 429
§ 6. Линия однородного состава . . . 430
§ 7. Линия однородного состава в регулярных растворах . . . 432
§ 8. Условия существования азеотропа . . . 433
§ 9. $\Delta - \delta$ правило Лека . . . 434

Глава XXIX. БЕЗРАЗЛИЧНЫЕ СОСТОЯНИЯ

§ 1. Предмет этой главы . . . 437
§ 2. Независимые реакции. Критерий Жуге . . . 437
§ 3. Вариантность . . . 438
§ 4. Определение безразличных состояний . . . 439
§ 5. Безразличные состояния в безвариантных и одновариантных системах . 440
§ 6. Безразличные состояния в многовариантных системах . . . 441
§ 7. Примеры безразличных состояний многовариантных систем . . . 441
§ 8. Многофазные системы с двумя фазами одинакового состава . . . 443
§ 9. Многофазные системы, содержащие две фазы, находящиеся в безразличном состоянии . . . 444
§ 10. Теорема Сореля. Линия безразличных состояний . . . 445
§ 11. Статические безразличные состояния и теорема Дюгема . . . 446
§ 12. Обобщение теорем Гиббса — Коновалова . . . 447
§ 13. Изменение p в зависимости от T в одновариантной системе . . . 453
§ 14. Изменение p с T вдоль линии безразличных состояний . . . 456
§ 15. Подсистемы одновариантной системы . . . 460
§ 16. Безразличное состояние подсистемы . . . 461
§ 17. Одновариантная система с подсистемой, находящейся в безразличном состоянии . . . 462
§ 18. Пример . . . 464
§ 19. Теорема совпадения Мори и Шрейнемакерса . . . 465
§ 20. Частный случай, когда подсистема одновариантна . . . 465
§ 21. Пример . . . 465
§ 22. Аналогия между безразличными состояниями систем и одновариантными системами . . . 466
§ 23. Теоремы Жуге о достижимости линии безразличных состояний закрытой многовариантной системы . . . 466
§ 24. Существование неравновесных безразличных состояний . . . 472
Литература . . . 475
Приложение 1 . . . 477
Приложение 2. «О современном развитии неравновесной термодинамики» . . 484
Именной указатель . . . 494
Предметный указатель . . . 498

ОТ РЕДАКТОРА РУССКОГО ПЕРЕВОДА

Фундаментальное руководство И. Пригожина и Р. Дефэя по химической термодинамике по своему содержанию и способу изложения во многом отличается от других изданий, посвященных этой теме. Особенный интерес представляет последовательно развитый на основе метода де Донде подход к химической реакции как к необратимому по существу своему процессу. Уместно отметить, что метод де Донде ранее на русском языке детально не излагался. Особое внимание читателя, несомненно, привлекут также главы, посвященные термодинамической устойчивости, теоремам модерации и безразличным состояниям. Нельзя не упомянуть об образцовом изложении авторами феноменологической термодинамики растворов и основ их современной молекулярной теории.

Несмотря на то, что некоторые из рассматриваемых в книге вопросов более сложны, чем это обычно принято в учебных пособиях по химической термодинамике, простота и ясность изложения позволяют рекомендовать ее для первоначального ознакомления с предметом. Поэтому книга будет полезна не только широкому кругу специалистов, особенно в области физической химии, биохимии и молекулярной физики, но и аспирантам и студентам.

«Химическая термодинамика» вышла впервые на французском языке более 20 лет назад. Настоящий перевод выполнен с английского издания 1954 г.,[1] снабженного авторскими дополнениями. Кроме того, специально для русского издания И. Пригожиным написано приложение «О современном развитии неравновесной термодинамики».

Необходимые в отдельных случаях разъяснения и указания на новую литературу вынесены нами в подстрочные примечания.

Главы X—XIII переведены М. М. Андрушкевичем, III—V, XVIII и приложение 2 — Я. М. Бурданом, введение, главы I, II, XX—XXIII и приложение I — В. А. Михайловым, главы VI—IX, XIX, XXIX — В. С. Музыкантовым, главы XIV—XVII — В. И. Тимошенко, главы XXIV — XXVIII — С. К. Харченко.

В. Михайлов

---

[1] В нескольких случаях учтены изменения, сделанные редакцией немецкого перевода (I. Prigogine, R. Defay. Chemische Thermodynamik, Leipzig, 1962).

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРОВ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Нам было приятно узнать о появлении русского издания нашей «Химической термодинамики». К сожалению, в связи с недостатком времени мы не имели возможности произвести переработку текста этой книги.

Все же мы хотели бы отметить, что некоторые из рассматриваемых здесь вопросов более детально изложены в других работах, опубликованных одним из нас (И. П.). Так, понятия возникновения энтропии и необратимости были рассмотрены в книге «Введение в термодинамику необратимых процессов», вышедшей в русском переводе в 1960 г. Кроме того, материал XX, XXV и XXVI глав этой книги был изложен в монографии «The molecular theory of solutions», North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1957.

В настоящее время период бурного развития переживает теория необратимых явлений. С одной стороны, статистическая механика, в течение долгого времени применявшаяся исключительно при рассмотрении равновесных состояний, была систематически распространена на необратимые явления (см. монографию одного из нас «Неравновесная статистическая механика», М., «Мир», 1964).

С другой стороны, оказалось, что теория необратимых процессов способна привести к новым приложениям в области макроскопической физики. Это, несомненно, представляет исключительный интерес в связи с нелинейными проблемами, столь часто встречающимися в гидродинамике, при рассмотрении процессов диффузии и переноса тепла и т. п.

Чтобы ознакомить читателя с этими последними достижениями термодинамики, одним из нас написано для настоящего издания небольшое дополнение.

В области изучения необратимых явлений советские ученые имеют прекрасные традиции. Здесь достаточно упомянуть среди многих других о трудах Боголюбова и Колмогорова. Поэтому нам особенно приятно посредством этого издания вступить в тесный контакт с советской наукой.

Брюссель, март 1965 г. *И. Пригожин, Р. Дефэй*

ВВЕДЕНИЕ

I

Термодинамика как наука имеет дело с макроскопическими переменными — объемом, давлением, температурой, концентрацией и т. п. и с соотношениями между ними. Поэтому термодинамический метод описания материальных систем существенно отличается от метода, применяемого в механике, в которой фигурируют параметры, характеризующие положение и импульсы отдельных частиц системы. Это различие является необходимым, так как иначе нельзя было бы определить состояние термодинамического равновесия.

Дж. Виллард Гиббс в своей знаменитой работе «О равновесии гетерогенных веществ» установил условия термодинамического равновесия в такой форме, которая с тех пор никем не была превзойдена ни по ее элегантной простоте, ни по общности. Нет ни одной проблемы, связанной с термодинамическим равновесием, которую, по крайней мере, в принципе нельзя было бы рассмотреть методом Гиббса.

Работа Гиббса являлась в основном теоретической, и ее значение для физической химии было полностью осознано лишь после того, как широкая применимость выводов Гиббса была продемонстрирована многочисленными экспериментальными исследованиями. Здесь можно упомянуть, например, работы Б. Розебома, который привлек внимание ученых к правилу фаз. В это же время Планк, ван Лаар, Дюгем и ван дер Ваальс ясно показали всю важность понятия химического потенциала и в некоторых отношениях завершили работу Гиббса.

С тех пор область применимости химической термодинамики Гиббса была еще более расширена. Так, введение Г. Н. Льюисом понятий летучести и активности позволило придать термодинамическому описанию реальных газов и реальных растворов ту же формальную простоту, которой характеризуются в этом отношении идеальные газы и идеальные растворы. Завершением работы в этом направлении явилось введение Н. Бьеррумом и Е. А. Гуггенгеймом осмотических коэффициентов.

Однако метод Гиббса не применим к изучению физико-химических превращений, подобных химическим реакциям, поскольку используемые в нем величины являются функциями состояния, относящимися или к системе в целом (например, внутренняя энергия), или к ее определенному компоненту (например, химический потенциал). При другом подходе к этой проблеме, основанном на работах Гельмгольца, Вант-Гоффа и Нернста, используют величины, относящиеся к самой химической реакции, например теплоту реакции или максимальную работу. Это, однако, неудобно, так как подобные величины не являются функциями состояния системы в

данный момент времени, но зависят, например, от того, протекают ли рассматриваемые процессы при постоянном давлении или при постоянном объеме. Это приводит к неясностям и осложнениям, внимание на которые обратил в особенности П. ван Риссельберг [1].

Подходу Вант-Гоффа — Нернста, таким образом, недостает функции состояния, которая была бы связана с химической реакцией. Второе возражение состоит в том, что хотя упор здесь сделан на химическую реакцию, рассматриваются по существу только равновесные состояния и обратимые изменения, несмотря на то, что величины, подобные теплоте реакции, практически имеют точный и простой смысл лишь в том случае, если химическая реакция в рассматриваемой системе протекает за конечное время. Иными словами, термодинамика химических реакций должна быть по необходимости термодинамикой необратимых явлений.

Теофил де Донде показал, что это затруднение можно просто разрешить, подсчитывая *некомпенсированную теплоту* реакции или, лучше сказать, обусловленное протеканием химической реакции *возрастание энтропии*. Для этого необходимо ввести новую функцию состояния — химическое сродство, которое характеризует реакцию и тесно связано с ее термодинамической необратимостью. В серии работ, первая из которых появилась в 1920 г., де Донде развил новую формулировку химической термодинамики, в которой сочетаются основные черты метода Гиббса и метода, разработанного школой Вант-Гоффа — Нернста.

II

Понятие о возрастании энтропии играет в настоящей работе центральную роль. Энтропия системы, являющаяся экстенсивной величиной, относящейся к системе в целом, может изменяться по двум и только по двум причинам: за счет *переноса энтропии* в окружающую среду или из нее через границы системы, либо вследствие *возрастания энтропии*, обусловленного необратимыми явлениями внутри самой системы. Если d_eS обозначает энтропию, полученную из окружающей среды за некоторый интервал времени, а d_iS обозначает изменение энтропии за это же время, обусловленное процессами, протекающими внутри системы, то

$$dS = d_eS + d_iS. \tag{1}$$

Второй закон термодинамики утверждает, что

$$d_iS \geqslant 0. \tag{2}$$

Необратимые явления могут увеличивать (создавать) энтропию, но не могут уменьшать (уничтожать) ее. Если система находится в состоянии термодинамического равновесия, скорость возрастания энтропии равна нулю.

Существенное преимущество такой формулировки второго начала состоит в том, что неравенство (2) применимо всегда, каковы бы ни были условия, при которых система претерпевает изменение. Основной проблемой, стоящей перед термодинамикой необратимых явлений, является точное вычисление возрастания энтропии.

В настоящей книге, посвященной изложению химической термодинамики, мы не будем исследовать эту проблему в ее наиболее общих аспектах и сосредоточим внимание на рассмотрении систем, находящихся в состоя-

[1] P. Van Rysselberghe. Chem. Rev. **16**, 29, 37 (1935).

нии *частичного равновесия*. Мы примем, что тепловое и механическое равновесие системы с окружающей средой и между различными частями системы уже установилось, но равновесия по отношению к возможным в системе химическим реакциям или процессам распределения вещества между различными фазами системы при этом может и не быть.

Для описания этих процессов де Донде систематически использовал понятие *степени полноты реакции* ξ. Состояние изучаемой системы в общем можно определить двумя физическими переменными (например, объемом и температурой) и параметрами ξ, каждый из которых относится к одному из возможных в системе физико-химических процессов. Понятие степени полноты реакции или степени полноты перехода применимо не только к химическим реакциям и фазовым переходам, которые можно характеризовать стехиометрическими уравнениями, но и к таким процессам, как переходы порядок — беспорядок в сплавах, химическое уравнение для которых написать нельзя.

Для систем, рассматриваемых в этой книге, возрастание энтропии вычисляется непосредственно, что немедленно приводит к введению понятия химического сродства. Такое название связано с тем, что химическое сродство всегда имеет тот же знак, что и скорость реакции, и может рассматриваться как движущая сила реакции.

Применяемый нами метод во многих отношениях сходен с методом Шоттки, Улиха и Вагнера [1]. В обоих методах упор сделан на критерий, позволяющий установить необратимость химической реакции и решить, будет ли реакция самопроизвольно протекать в данном направлении. В методе де Донде этот критерий появляется немедленно: изменение энтропии должно быть положительным. Шоттки, Улих и Вагнер используют в качестве критерия необратимости «потерю полезной работы» в данном реальном процессе по сравнению с некоторым гипотетическим обратимым процессом. Как будет показано в главе III, для изотермических переходов эти критерии эквивалентны. Однако для неизотермических переходов понятие потери полезной работы не имеет ясного физического смысла. Метод, используемый нами и основанный на вычислении изменения энтропии, обладает большими преимуществами, поскольку он применим при изучении необратимых явлений любого рода.

III

Успешное развитие термодинамики необратимых явлений зависит от возможности точного вычисления возрастания энтропии. Для этого необходимо допустить, что термодинамическое определение энтропии применимо к системам, не находящимся в равновесии, т. е. к состояниям с ограниченным «средним временем жизни». Мы, таким образом, сталкиваемся с проблемой определения области применимости термодинамического подхода к необратимым явлениям, которую можно решить только сопоставляя полученные таким путем результаты с выводами статистической механики. Подобное сопоставление приводит в основном к следующему.

Можно показать, что к системам, находящимся в состоянии частичного равновесия, например, к тем, которые рассматриваются в настоящей книге, термодинамическое определение энтропии применимо при условии, что изменения, которые в них протекают (химические реакции и фазовые переходы), достаточно медленны и поэтому существенно не нарушают равновесного распределения энергии между молекулами компонентов системы.

---

[1] W. Schottky, H. Ulich, C. Wagner. Thermodynamik. Berlin, 1929.

Это ограничение может исключить из рассмотрения некоторые цепные и взрывные реакции и подобные им явления, однако для большинства физико-химических процессов выводы, к которым приводит термодинамика, можно считать хорошим приближением [1].

IV

Эта книга является первым томом составляемого нами трехтомного «Курса термодинамики», основанного на методах Гиббса и де Донде. Она посвящена следующим вопросам: основные законы, гомогенные системы, гетерогенные системы, устойчивость и модерация, смещения вдоль линии равновесия и равновесные превращения, растворы, азеотропия, безразличные состояния. Второй том посвящен поверхностному натяжению и явлениям адсорбции. В третьем и последнем томе будут рассмотрены необратимые явления.

Настоящий том является новым изданием I и II томов «Thermodynamique chimique conformément aux méthodes de Gibbs et De Donder» (t. I, Paris, Liege, 1944; t. II, Paris, Liege, 1946). Объединение материала в один том позволило избежать повторений и в то же время более подробно рассмотреть вопросы, связанные с возрастанием энтропии, критическим смешением, критическими явлениями, переходами второго рода и взаимосвязью между термодинамическими свойствами растворов и их молекулярной структурой.

На протяжении всей книги авторы стремились рассматривать не только элементарные вопросы, изложением которых чаще всего ограничиваются в большинстве новейших учебников термодинамики, но и проблемы, требующие более сложного обсуждения. Этим, например, объясняется то, что необычно много места отведено изучению термодинамической устойчивости.

Приведенный выше перечень вопросов, которые будут рассмотрены в этой книге, подчеркивает ту по необходимости большую роль, которую играет в термодинамике учение о равновесных состояниях. Тем не менее преимущества принятого нами подхода оказываются очевидными во многих случаях. Это относится, например, к термодинамическому сопряжению химических реакций, к явлениям релаксации, к модерации и устойчивости. Эти проблемы по существу связаны со свойствами систем, находящихся в состоянии, слегка отличном от равновесного. Критерий необратимости, основанный на представлении о возрастании энтропии, сразу же указывает, каким образом будет изменяться во времени состояние возмущенной системы. Ясно, что представление о возрастании энтропии находит наиболее важное применение при рассмотрении необратимых процессов, например термодиффузии и явлений, приводящих к возникновению электрических диффузионных потенциалов. Однако в настоящей книге эти проблемы не рассматриваются.

В заключение необходимо подчеркнуть, что принятый нами способ рассмотрения является в основном феноменологическим. Замечательное развитие статистических методов никоим образом не уменьшило значения классической термодинамики. Этот метод, во-первых, позволяет нам связать явления, которые на первый взгляд кажутся совершенно различными, например осмотическое давление и понижение температуры замерзания растворов. Во-вторых, он позволяет отличить те макроскопические свойства системы, которые зависят от конкретной молекулярной модели, от тех, к которым можно прийти, исходя из более общих законов, и которые яв-

[1] См. I. Prigogine. Physica, **15**, 272 (1949); I. Prigogine, E. Xhrouet. Там же, **15**, 913 (1949); I. Prigogine, M. Mathieu. Там же, **16**, 51 (1950).

ляются общими для некоторого класса веществ. Таким образом, феноменологическая и статистическая термодинамика дополняют друг друга. Мы не пытались здесь развить детальный статистический подход к проблеме, хотя результаты статистической механики и используются нами в тех случаях, когда они помогают лучше понять особенности термодинамического поведения систем. Так, нами дано лишь очень краткое обсуждение теоремы Нернста, обоснование которой находится полностью в области статистической механики. Читателю, желающему более подробно ознакомиться с подобными вопросами, надлежит обратиться к имеющимся теперь прекрасным руководствам по статистической механике. Гораздо бо́льшее внимание уделено нами общим термодинамическим законам, применимым к сложным системам, содержащим любое число фаз и компонентов, например правилу фаз и теоремам Дюгема, Гиббса — Коновалова, Сореля и Жуге.

Авторы выражают глубокую благодарность своему учителю Т. де Донде, который обучил их своему методу. Только ему авторы обязаны тем, что оказались в состоянии предпринять эту работу.

Мы хотим также особо указать на ту пользу, которую принесло нам тесное сотрудничество, установившееся между нашей исследовательской группой и лабораторией физической химии Брюссельского университета, руководимой профессором Тиммермансом. Это позволило нам постоянно быть в курсе экспериментальной работы в области термодинамики растворов.

Мы благодарим также гг. А. Десмитера, Ж. Марешаля и В. Мато за помощь, которую они оказали нам при подготовке текста, и Бельгийский национальный центр физической химии за финансовую помощь, оказанную при подготовке этого издания.

СИСТЕМА ОБОЗНАЧЕНИЙ[1]

Для обозначения величин, относящихся к 1 *молю*, используются строчные курсивные буквы; прописные курсивные буквы относятся к свойствам системы в целом. Так, U — внутренняя энергия системы, u — средняя мольная внутренняя энергия, u_i — парциальная мольная внутренняя энергия компонента i. *Удельные* величины, т. е. величины, отнесенные к 1 *г*, с целью избежания каких бы то ни было недоразумений, подчеркнуты снизу. Так, $\underline{u}$ — удельная внутренняя энергия, $\underline{\mu}$ — удельный химический потенциал.

Почти все интенсивные величины обозначаются строчными курсивными буквами, экстенсивные величины — прописными. К числу наиболее важных исключений относятся T — абсолютная температура, m — масса, M — молекулярный вес.

Сродство реакции обозначается символом **A**. Подобный способ обозначения принят обычно для векторных величин, но сродство также можно формально рассматривать как движущую силу реакции; в соответствии с этим *скорость реакции* обозначается посредством **v**.

Система над- и подстрочных индексов построена в основном следующим образом. Подстрочный индекс i обозначает обобщенный *компонент* системы, включающий компоненты $1, \ldots, c$. Растворенные вещества иногда обозначаются подстрочным индексом s, чтобы отличить их от растворителя, который считается компонентом 1.

Надстрочный индекс α обозначает *фазу* и может принимать значения, отвечающие фазам $1, \ldots, \phi$. Если рассматриваются только две фазы, они часто обозначаются одним ($'$) и двумя ($''$) штрихами.

Подстрочный индекс ρ обозначает *реакцию* и может принимать значения $1, \ldots, v$. Этот индекс часто сочетается с ξ — *степенью полноты реакции*.

Агрегатные состояния вещества обозначаются верхними индексами: т — твердое, ж — жидкость, г — газ; конденсированные фазы иногда обозначаются индексом ^{конд}.

Величины, относящиеся к *чистому веществу*, обозначаются надстрочным индексом ^{0}. Применение этого символа для обозначения «стандартных» термодинамических величин допустимо лишь в тех случаях, когда в качестве стандартного состояния выбрано чистое вещество. *Стандартные величины*, определяемые более общим образом посредством уравнения (7.51), согласно которому стандартным может быть, например, состояние в гипотетическом бесконечно разбавленном растворе, должны обозначаться иным способом. Для этой цели вводится символ $^{\ominus}$. Полезно мысленно

[1] Раздел составлен Д. Эвереттом, редактором английского издания. Приводится с сокращениями. (*Прим. ред.*)

связать этот символ с напоминающим его внешне знаком (plimsoll mark) на борту судов, обозначающим нормальную степень загрузки судна; использование этой идеограммы помогает, по нашему мнению, не упускать из виду суть понятия о «стандартных состояниях».

Величины, обозначаемые знаком $^{\ominus}$, являются большей частью функциями температуры и давления,— мы не делаем упора на «стандартизацию» температуры и давления. В тех случаях, когда это необходимо, величины при *стандартном давлении* (за стандартное всегда выбирается давление, равное единице измерения давления) обозначаются верхним индексом† ; величины при *стандартном* объеме (равном единице измерения объема) обозначаются посредством верхнего индекса ‡ . Величины, относящиеся к *идеальной системе* (обычно гипотетической), обозначаются посредством ^{id}.

Коэффициент активности, определяемый по отношению к чистому веществу, обозначается γ; коэффициент активности, определяемый по отношению к бесконечно разбавленному раствору,— γ^*. Знак * используется, кроме того, для обозначения летучести p^* в отличие от давления p.

Для обозначения *изменения* термодинамической величины (например, X) при переходе от состояния α к состоянию β применяется символ $\Delta_{\alpha}{}^{\beta}X$, в частности, при переходе от фазы $'$ к фазе $''$,— $\Delta_1{}''X$. Процессам *сублимации, испарения* и *плавления* соответствуют символы $\Delta_s X$, $\Delta_e X$ и $\Delta_f X$.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

после расшифровки символа приведены номер формулы и страница, на которой определяется или впервые вводится данная величина

Латинский алфавит

$\mathbf{A}$ — химическое сродство, (3.21), стр. 59.

$\mathbf{A}^{\ominus}$ — стандартное химическое сродство, табл. 7.1, стр. 103.

$\mathbf{A}_i^{\ominus}$ — стандартное химическое сродство реакции образования вещества i, стр. 109.

$\mathbf{A}_\rho$ — химическое сродство реакции ρ (3.31), стр. 62.

$\left.\begin{matrix}\overline{\mathbf{A}}_{T,V}\\ \overline{\mathbf{A}}_{T,p}\end{matrix}\right\}$ — средние значения химического сродства, (5.16), (5.17), стр. 81.

$\mathbf{A}^{\mathrm{id}}$ — химическое сродство в идеальной системе, (7.26), стр. 99.

$\mathbf{A}^{m}$ — стандартное химическое сродство в предельно разбавленном растворе, когда концентрации выражены через моляльности, (20.77), стр. 313.

a_i — активность компонента i, (7.60), стр. 104.

$a_{T,p}$ — частная производная химического сродства по ξ при постоянных T и p, (4.59), стр. 77.

$a_{T,V}$ — частная производная химического сродства по ξ при постоянных T и V, (4.63), стр. 77.

a — постоянная в уравнении состояния ван дер Ваальса, (11.33), стр. 154.

B — второй вириальный коэффициент, (11.13), стр. 150.

b — постоянная в уравнении состояния ван дер Ваальса, (11.33), стр. 154.

$C_{V,\xi}$ — теплоемкость системы при постоянном объеме и постоянном составе, (2.8), стр. 45.

$C_{p,\xi}$ — теплоемкость системы при постоянном давлении и постоянном составе, (2.14), стр. 48.

$c_{V,i}$ — парциальная мольная теплоемкость вещества i при постоянном объеме, (2.9), стр. 46.

$c_{p,i}$ — парциальная мольная теплоемкость вещества i при постоянном давлении, (2.18), стр. 48.

c_p^E — избыточная теплоемкость, отнесенная к одному молю, (24.7), стр. 362.

$C_p^{\text{конфиг}}$ — конфигурационная теплоемкость, (19.17), стр. 284.

$c_p(0)$ — не зависящий от температуры член в уравнении теплоемкости идеального газа при постоянном давлении, (10.15), стр. 132.

$c'(T)$ — зависящий от температуры член в уравнении теплоемкости идеального газа, (10.14), (10.15), стр. 132.

c — число компонентов, стр. 28.

c_i — молярная концентрация компонента i, (1.6), стр. 28.

$D(T/\Theta)$ — функция Дебая, (12.41), стр. 173.

d — символ дифференцирования.

D — диаметр молекулы, (12.52), стр. 176.

d — расстояние между двумя молекулами, (12.52), стр. 176.

e — основание натуральных логарифмов.

F — свободная энергия Гельмгольца, (3.15), стр. 58.

f — свободная энергия Гельмгольца, отнесенная к одному молю.

$f^\dagger$ — не зависящая от объема часть отнесенной к одному молю свободной энергии Гельмгольца для газа, (10,12′), стр. 131.

G — свободная энергия Гиббса, (3.16), стр. 58.

g — свободная энергия Гиббса, отнесенная к одному молю, (6.46), стр. 90.

g^M — отнесенное к одному молю изменение свободной энергии Гиббса при смешении, (24.1), стр 361.

g^E — избыточная свободная энергия Гиббса, (24.2), стр. 361.

$g^{M,id}$ — изменение свободной энергии Гиббса при смешении для идеального раствора, (24.2), стр. 361.

H — энтальпия, (2.14′), стр. 48.

$\mathbf{h}$ — постоянная Планка, (10.13), стр. 132.

h — энтальпия, отнесенная к одному молю.

h_i — парциальная мольная энтальпия компонента i, (2.34), стр. 52.

$h_i^\ominus$ — стандартная парциальная мольная энтальпия, табл. 7.1, стр. 103.

h_i^M — парциальная мольная энтальпия смешения для компонента i, табл. 7.2, стр. 107.

h^E — избыточная энтальпия или теплота смешения, (24.4), стр. 362.

$h_{T,p}$ — теплота реакции при постоянных температуре и давлении $[\equiv (\partial H / \partial \xi)_{T,p}]$, (2.13) и (2.17), стр. 48.

$h_{T,\xi}$ — скрытая теплота изменения давления при постоянной температуре и постоянном составе $[\equiv (\partial H/\partial p)_{T,\xi} - V]$, (2.14), стр. 48.

I — ионная сила, (27.38), стр. 415.

I — момент инерции, (10.22), стр. 135.

i — нижний индекс, относящийся к обобщенному компоненту.

id — верхний индекс, относящийся к значению данной величины в идеальной системе, стр. 96.

i — постоянная давления пара, (14.12), стр. 197.

j — нижний индекс, относящийся ко второму обобщенному компоненту.

j — число условий нерастворимости, (29.5′), стр. 438.

j — химическая постоянная, (10.18), стр. 133.

$K(T,p)$, $K_x(T,p)$ — константа равновесия, выраженная через мольные доли, (7.27), стр. 99, (7.34), стр. 100, (7.75), стр. 106, (10.38), стр. 139, (10.45), стр. 139.

$K_p(T)$ — константа равновесия, выраженная через парциальные давления, (10.38), стр. 139, (10.44), стр. 139.

$K_c(T)$ — константа равновесия, выраженная через молярные концентрации, (10.38), стр. 139, (10.46), стр. 139.

$K_c(T,p)$ — константа равновесия в предельно разбавленных растворах, выраженная через молярные концентрации, (20.69), (20.70), стр. 311, 312.

$K_m(T,p)$ — константа равновесия в предельно разбавленных растворах, выраженная через моляльности, (20.69′), (20.70′), стр. 312.

k — постоянная Больцмана, (3.45), стр. 65.

ln — натуральный логарифм.

lg — логарифм при основании 10.

$l_{T,\xi}$ — скрытая теплота изменения объема при постоянной температуре и постоянном составе, $[\equiv (\partial U/\partial V)_{T,\xi} + p]$, (2.8), стр. 45.

M_i — молекулярный вес вещества i, (1.2), стр. 28.

m — общая масса системы, (1.1), стр. 28.

m_i — масса компонента i, (1.1), стр. 28.

m_i — моляльность компонента i, (20.50), стр. 309.

m^α — масса фазы α, стр. 28.

m_i^α — масса компонента i в фазе α, стр. 28.

N — число Авогадро, стр. 65, 132.

N — число молекул в системе, стр. 65, число узлов в решетке, (19.46), стр. 290.

N_i — число молекул компонента i, стр. 307.

n — общее число молей, (1.2), стр. 28.

n_i — число молей компонента i, (1.2), стр. 28.

n^α — число молей в фазе α, (1.5), стр. 28.

n_i^α — число молей компонента i в фазе α, стр. 28.

$P(T/\Theta)$ — функция Планка — Эйнштейна, стр. 132.

p — давление, стр. 27.

p_i — парциальное давление компонента i, (10.24), стр. 136.

p_i^* — летучесть компонента i, (11.53), стр. 158.

$p_{T,V}$ — изменение давления при протекании реакции при постоянных температуре и объеме $[\equiv (\partial p / \partial \xi)_{T,V}]$, (4.63), стр. 77.

p_i^0 — давление, при котором две фазы чистого вещества i находятся в равновесии при температуре T^0, стр. 266.

Q — тепло, полученное системой, (2.1), стр. 44.

Q' — некомпенсированная теплота, (3.4), стр. 56.

$\mathbf{R}$ — универсальная газовая постоянная, (10.3), стр. 129.

r — общее число независимых реакций, включая переходы из одной фазы в другую, стр. 38, (29.5), стр. 438.

r' — число независимых химических реакций, стр. 41, (29.1), стр. 437.

r'' — число независимых переносов из одной фазы в другую (реакций перехода), (29.6), стр. 438.

r — расстояние между двумя молекулами, стр. 151, (12.56), стр. 177, (25.11), стр. 376.

r^* — см. (12.57), стр.177; (25.11), стр. 376.

S — энтропия, (3.1), стр. 56.

s — энтропия, отнесенная к одному молю.

s_i — парциальная мольная энтропия компонента i, (4.47), стр. 75.

$s_i^{\ominus}$ — стандартная парциальная мольная энтропия компонента i, табл. 7.1, стр. 103.

$s^{\dagger}$ — мольная энтропия газа при давлении, равном единице измерения давления, (10.10), стр. 131.

$\overset{\dagger}{s}{}^{\dagger}$ — мольная энтропия газа при объеме, равном единице измерения объема, (10.9), стр. 130.

$\underline{s}^{\alpha}$ — энтропия единицы массы фазы α (удельная энтропия фазы α), (29.44), стр. 449.

s^M — энтропия смешения в расчете на один моль, (20.17), стр. 303.

s^E — избыточная энтропия в расчете на один моль, (24.3), стр. 361.

$s_{T,p}$ — изменение энтропии при протекании реакции при постоянных температуре и давлении, $[\equiv (\partial S / \partial \xi)_{T,p}]$, (6.35), стр. 88.

T — абсолютная температура, стр. 27.

T_c — критическая температура, стр. 227.

T_λ — температура Кюри, стр. 228.

T_i^0 — температура, при которой две фазы чистого вещества i находятся в равновесии при давлении p^0, стр. 265.

t — время, стр. 27.

U — внутренняя энергия, (2.1), стр. 44.

u — внутренняя энергия, отнесенная к одному молю.

u_i — парциальная мольная внутренняя энергия компонента i, (6.29), стр. 88.

u^M — энергия смешения в расчете на один моль, (20.16), стр. 303.

u^E — избыточная энергия в расчете на один моль, (24.6), стр. 362.

$u_{T,V}$ — теплота реакции при постоянных температуре и объеме $[\equiv (\partial U / \partial \xi)_{T,V}]$, (2.8), стр. 45.

V — объем, стр. 27.

$V_{i,j}$ — энергия взаимодействия между молекулами i и j, (24.17), стр. 365.

v — мольный объем, (1.19), стр. 30.

v_i — парциальный мольный объем компонента i, (1.17), стр. 30.

$v_i^{\ominus}$ — стандартный парциальный мольный объем компонента i, табл. 7.1, стр. 103.

$\underline{v}^{\alpha}$ — объем единицы массы фазы α (удельный объем фазы α), (29.44), стр. 449.

v^M — объем смешения в расчете на один моль, (20.14), стр. 302.

v_i^M — парциальный мольный объем смешения компонента i, табл. 7.2, стр. 107.

v^E — избыточный объем в расчете на один моль, (24.5), стр. 362.

v_f — свободный объем жидкости, стр. 175.

$v_{T,p}$ — изменение объема при протекании реакции при постоянных температуре и давлении, $[\equiv (\partial V / \partial \xi)_{T,p}]$, (6.34), стр. 88.

$\mathbf{v}$ — скорость реакции, (1.43), стр. 38.

W — работа, (2.1), стр. 44.

W — конфигурационная энергия, (24.21), стр. 366.

$W_{A,B}$ — см. (24.24), стр. 366.

w — число степеней свободы (вариантность), (13.5), стр. 180; (29.8), стр. 438.

w_i — весовая доля компонента i, (13.12), стр. 189.

$X_{i,j}$ — см. стр. 366.

x_i — мольная доля компонента i, (1.3), стр. 28.

z — число ближайших соседей молекулы, стр. 366.

z_i — заряд иона вида i, стр. 409.

Греческий алфавит

α — верхний индекс, обозначающий фазу, стр. 28.

α — термодинамический коэффициент расширяемости, (12.1), стр. 164.

$\alpha^{\text{конфиг}}$ — конфигурационная составляющая термодинамического коэффициента расширяемости, (19.27), стр. 286.

α — постоянная, характеризующая регулярный раствор, (16.48), стр. 240; (25.6), стр. 374.

β — термодинамический коэффициент давления, (12.2), стр. 164.

β_A — доля вещества A, находящегося в форме мономера, (26.14), стр. 389.

γ_i — коэффициент активности в симметричной системе сравнения, (7.62), стр. 105.

γ_i^* — коэффициент активности в несимметричной системе сравнения, (21.23), стр. 323.

$\gamma_{\pm}$ — средний ионный коэффициент активности, (27.23), стр. 412.

δ — символ приращения.

∂ — символ частного дифференцирования.

δ — см. (25.22), стр. 378.

δ_i — параметр растворимости вещества i, (25.10), стр. 374.

Δ_a — изменение термодинамической функции в азеотропном процессе.

Δ_f — изменение термодинамической функции при плавлении.

Δ_s — изменение термодинамической функции при сублимации.

Δ_e — изменение термодинамической функции при испарении.

$\Delta'_{''}$ — изменение термодинамической функции при переходе от фазы$'$ к фазе$''$.

ε — диэлектрическая постоянная, (27.76), стр. 419.

ε — глубина реакции, глубина превращения, $(0 < \varepsilon < 1)$, стр. 38.

$\varepsilon_{i,j}$ — энергия взаимодействия между молекулами i и j, стр. 151, (12.56), стр. 177, (25.11), стр. 376.

ε^* — см. (12.58), стр. 177, (25.11), стр. 376.

Θ — характеристическая температура, (10.13), стр. 132, (12.41), стр. 173.

θ — повышение температуры кипения, (21.60), стр. 334; понижение температуры замерзания, (22.7), стр. 342.

θ_c — криоскопическая постоянная, (22.12), стр. 343.

θ_e — эбуллиоскопическая постоянная, (21.62), стр. 334.

ϑ — см. (25.22), стр. 378.

$\varkappa$ — термодинамический коэффициент сжимаемости, (12.1), стр.164.

$\varkappa^{\text{конфиг}}$ — конфигурационная составляющая термодинамического коэффициента сжимаемости, (19.26), стр. 286.

Λ — энергия испарения на молекулу, (24.23), стр. 366.

Λ^* — см. (12.62), стр. 177, (25.14), (25.15), стр. 376.

λ — см. (18.31), (18.32), стр. 268.

λ — нижний индекс, относящийся к точке Кюри, стр. 289.

λ — общий индекс в многочлене (21.40), стр. 326.

μ_i — химический потенциал компонента i, (6.15), стр. 86.

μ_i^{id} — идеальный химический потенциал компонента i, (7.64), стр.105.

$\mu_i^{\ominus}$ — стандартный химический потенциал компонента i, (7.1), стр.95.

μ_i^0 — химический потенциал i в чистом состоянии, (7.1), стр. 95.

$\mu_i^\dagger$ — химический потенциал i при давлении, равном единице измерения давления, (10.11), стр. 131.

$\mu_\pm$ — средний ионный химический потенциал, (27.19), стр. 411.

$\underline{\mu}_i$ — химический потенциал i, отнесенный к единице массы (удельный химический потенциал), (29.39), стр. 448.

μ_i^c — часть химического потенциала i в предельно разбавленном растворе, если концентрация выражена через молярную концентрацию, (20.49), стр. 309.

μ_i^m — часть химического потенциала i в предельно разбавленном растворе, если концентрация выражена через моляльность, (20.53), стр. 309.

μ_{ij} — частная производная от μ_i по n_j при постоянных температуре, давлении и всех прочих n_i, (6.53), стр. 91.

ν_i — стехиометрический коэффициент i, (1.37), стр. 35.

$\nu_{i,\rho}$ — стехиометрический коэффициент i в реакции ρ, (1.49), стр. 39.

ν — алгебраическая сумма стехиометрических коэффициентов, (2.25), стр. 50.

ν — число ионов, образующихся при диссоциации электролита, (27.48), стр. 416.

ν — основная частота колебания, (10.13), стр. 132.

ξ — степень полноты реакции, степень полноты превращения, (1.37), стр. 35.

ξ_ρ — степень полноты реакции ρ, (1.51), стр. 39.

π — осмотическое давление, (20.84), стр. 314.

Σ — символ суммирования.

ρ — нижний индекс, обозначающий реакцию, стр. 39.

τ — время релаксации, (19.6), стр. 282.

ϕ — число фаз, стр. 179.

ϕ — осмотический коэффициент, (20.8), стр. 301.

φ — объемная доля, (25.42), стр. 383.

$\chi_{A,B}$ — средняя степень ассоциации, (26.17), стр. 389.

χ_A — средняя степень ассоциации молекул A, (26.18), стр. 389.

ψ — см. стр. 456.

ψ_s — см. (29.98), стр. 462.

Ω — число различимых квантовых состояний, (3.45), стр. 65.

ГЛАВА I

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПЕРЕМЕННЫЕ

§ 1. ВВОДНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Все величины, характеризующие какое-либо макроскопическое свойство рассматриваемой в термодинамике системы, называются *термодинамическими переменными.* Ими являются, например, объем системы V, давление p, абсолютная температура T, масса системы m, коэффициент преломления.

Опытом установлено, что задания некоторого числа макроскопических свойств системы достаточно для того, чтобы все другие ее свойства оказались фиксированными. Для данной системы в данных условиях имеется некоторое определенное число свойств или переменных, которые надлежит задать, чтобы полностью определить *состояние* системы. Так, для описания состояния газообразного водорода обычно достаточно указать два свойства, например температуру и давление, но в некоторых случаях должно быть известно также содержание орто- и параводорода.

Переменные, описывающие состояние системы, выбираются произвольно, но как только они выбраны и им приписаны определенные значения, все другие переменные оказываются фиксированными. Для описания состояния газа можно выбрать температуру и давление, температуру и плотность, давление и коэффициент преломления или любую другую пару физических свойств, удобных в данном конкретном случае.

Изменения, которые претерпевает система во времени, также можно описать, указав способ изменения во времени выбранных таким образом переменных,— этим будет определено изменение всех других свойств системы.

Те переменные, которые выбраны, чтобы представлять состояние системы, называются *независимыми переменными.* Все другие свойства в принципе могут быть выражены через эти независимые переменные и являются *зависимыми переменными.* Важно помнить, что первоначальный выбор независимых переменных может быть любым, но если он уже сделан, его нельзя произвольно изменять в ходе решения проблемы. Все переходы от одного набора независимых переменных к другому должны производиться в соответствии с имеющимися для этого математическими правилами.

Рассмотрим сначала переменные, определяющие состав системы, состоящей из одной или нескольких фаз. *По определению, фазой является область пространства, однородная на всем своем протяжении.*

В этой книге не будет обсуждаться влияние внешних силовых полей (например, гравитационного, электростатического или магнитного) на термодинамические свойства систем. Поэтому приведенного определения фазы достаточно для наших целей. В более общем случае в определение можно включить области пространства, в которых свойства изменяются непрерывно. Так, раствор высокомолекулярного вещества в состоянии равновесия в ультрацентрифуге следует рассматривать как одну фазу, несмотря на то, что концентрация раствора не является постоянной, а возрастает по мере удаления от центра вращения.

Если $m_1, m_2, \ldots, m_c$ — массы *с компонентов системы*, то общая масса равна

$$m = m_1 + m_2 + \ldots + m_c = \sum_i m_i \qquad (i = 1, 2, \ldots, c). \tag{1.1}$$

Обозначим грамм-молекулярный вес компонента i через M_i и условимся считать его одинаковым во всех фазах. Условимся также приписывать кислороду грамм-молекулярный вес 32,000 *г* [1]. Тогда число молей i-того компонента определяется как

$$n_i = \frac{m_i}{M_i} \qquad (i = 1, 2, \ldots, c) \tag{1.2}$$

и общее число молей $n = \sum_i n_i$.

Если система состоит только из одной фазы, *мольная доля* x_i i-того компонента определяется соотношением

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{n_i}{n}, \tag{1.3}$$

откуда

$$\sum_i x_i = 1. \tag{1.4}$$

Если система содержит несколько фаз, необходимо использовать два индекса i и α для обозначения компонента и фазы. Так, m_i^α обозначает массу компонента i в фазе α. Мольная доля компонента i в фазе α тогда равна

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i^\alpha} = \frac{n_i^\alpha}{n^\alpha}. \tag{1.5}$$

Молярную концентрацию i-того компонента в фазе α можно записать в виде

$$c_i^\alpha = \frac{n_i^\alpha}{V^\alpha}, \tag{1.6}$$

c_i^α есть число молей компонента i, содержащихся в единице объема фазы α.

---

[1] В основу принятой в настоящее время шкалы атомных весов положен атомный вес изотопа углерода C^{12}, которому приписывается значение 12,0000. Атомный вес кислорода при этом оказывается равным 15,9994. (*Прим. ред.*)

§ 2. ЭКСТЕНСИВНЫЕ И ИНТЕНСИВНЫЕ ПЕРЕМЕННЫЕ

Переменные, подобные объему системы V, ее массе m или числу молей n в ней, называются *экстенсивными*, так как их значения зависят от общего количества вещества в системе.

В противоположность им переменные, подобные температуре T, давлению p и мольной доле x_i компонента i, являются *интенсивными*, так как они имеют определенные значения в каждой точке системы. Интенсивные переменные могут иметь одно и то же значение во всей системе или изменяться от точки к точке.

Однофазные системы

Чтобы проиллюстрировать различие между экстенсивными и интенсивными переменными, рассмотрим объем V однофазной системы, содержащей n_i молей компонента i. Так как фаза по определению однородна, одна треть общего объема V содержит одну треть общего количества молей n_i компонента i и, в общем случае, объем kV (где k — произвольно выбранная положительная величина) содержит kn_i молей этого компонента. Если

$$V = V(T, p; n_1, \ldots, n_c) \tag{1.7}$$

является уравнением состояния системы, выражающим зависимую переменную V через независимые переменные T, p, $n_1, \ldots, n_c$, то

$$kV = V(T, p; kn_1, \ldots, kn_c). \tag{1.8}$$

Соотношение (1.8) означает, что при температуре T и давлении p система, содержащая kn_1 молей компонента 1, kn_2 молей компонента 2, ..., kn_c молей компонента c, занимает объем kV.

Выражение (1.8) можно переписать в более развернутой форме:

$$V(T, p; kn_1, \ldots, kn_c) = kV(T, p; n_1, \ldots, n_c). \tag{1.9}$$

Это соотношение остается справедливым при любых значениях T, p, $n_1, \ldots, n_c$ и k. Заметим, что умножению на k подвергаются только экстенсивные переменные $n_1, \ldots, n_c$ и V.

Однородные функции. Теорема Эйлера. Функция $f(x, y, z, \ldots)$ называется однородной функцией m-го порядка по переменным x, y, z, ..., если имеет место тождество

$$f(kx, ky, kz, \ldots) \equiv k^m f(x, y, z, \ldots). \tag{1.10}$$

Продифференцировав (1.10) по k, получим второе тождество

$$\frac{\partial f(kx, ky, kz, \ldots)}{\partial kx} x + \frac{\partial f(kx, ky, kz, \ldots)}{\partial ky} y + \ldots \equiv mk^{m-1} f(x, y, z, \ldots). \tag{1.11}$$

В частном случае $m = 1$ (1.11) принимает вид

$$\frac{\partial f}{\partial x} x + \frac{\partial f}{\partial y} y + \frac{\partial f}{\partial z} z + \ldots \equiv mf(x, y, z, \ldots). \tag{1.12}$$

Это и есть *теорема Эйлера*. Из теории дифференциальных уравнений в частных производных следует, что, и обратно, любая функция $f(x, y, z, \ldots)$, удовлетворяющая (1.12), есть однородная функция m-го порядка от переменных x, y, z, ...

В термодинамике мы имеем дело главным образом с двумя простейшими случаями:

1. Однородные функции первого порядка ($m = 1$). Тогда

$$f(kx, ky, kz, \ldots, kr, \ldots) \equiv kf(x, y, z, \ldots, r, \ldots)$$

и, в соответствии с (1.12),

$$\sum_r \frac{\partial f}{\partial r} r \equiv f(x, y, z, \ldots, r, \ldots). \tag{1.13}$$

2. Однородные функции нулевого порядка ($m = 0$). В этом случае

$$f(kx, ky, kz, \ldots, kr, \ldots) \equiv f(x, y, z, \ldots, r, \ldots)$$

и

$$\sum_r \frac{\partial f}{\partial r} r \equiv 0. \tag{1.14}$$

Из сопоставления (1.9) и (1.10) следует, что V является однородной функцией первого порядка от независимых переменных $n_1, \ldots, n_c$. Поэтому (ср. 1.13))

$$\sum_i \frac{\partial V(T, p, n_1, \ldots, n_c)}{\partial n_i} n_i \equiv V(T, p, n_1, \ldots, n_c). \tag{1.15}$$

Дифференцируя это тождество при постоянных T и p по n_j, где j — один из индексов $1, 2, \ldots, c$, получим для каждого j

$$\sum_i \frac{\partial^2 V}{\partial n_i \partial n_j} n_i + \frac{\partial V}{\partial n_j} \equiv \frac{\partial V}{\partial n_j},$$

откуда

$$\sum_i \frac{\partial^2 V}{\partial n_i \partial n_j} n_i = 0. \tag{1.16}$$

Парциальные мольные величины. Уравнение (1.16) можно упростить, введя величину v_i, называемую *парциальным мольным объемом* компонента i и определяемую соотношением

$$v_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T, p}. \tag{1.17}$$

Уравнение (1.15) теперь можно переписать так:

$$V = \sum_i n_i v_i. \tag{1.18}$$

Формула (1.18) устанавливает связь между общим объемом и парциальными мольными объемами компонентов. Для одного компонента это уравнение сводится к очевидному соотношению

$$V = nv. \tag{1.19}$$

Уравнение (1.16) можно теперь записать иначе:

$$\sum_i n_i \left(\frac{\partial v_i}{\partial n_j}\right)_{T, p} = 0 \tag{1.20}$$

или

$$\sum_i n_i \left(\frac{\partial v_j}{\partial n_i}\right)_{T, p} = 0. \tag{1.21}$$

Значения парциальных мольных объемов различных компонентов не являются, следовательно, независимыми. Для двойной системы (1.20) принимает вид

$$n_1\left(\frac{\partial v_1}{\partial n_1}\right)_{T,\,p}+n_2\left(\frac{\partial v_2}{\partial n_1}\right)_{T,\,p}=0. \qquad (1.22)$$

Если функция $v_1 = v_1(T, p, n_1, n_2)$ известна, то, используя (1.22), можно найти частную производную $\left(\frac{\partial v_2}{\partial n_1}\right)_{T,p}$.

Соотношение (1.21) означает, что парциальные мольные объемы удовлетворяют тождеству (1.14). Это характеризует их как однородные функции нулевого порядка. Поэтому для всех i

$$v_i(T, p, kn_1, \ldots, kn_c) = v_i(T, p, n_1, \ldots, n_c). \qquad (1.23)$$

Если размеры системы увеличиваются в k раз, значения этих переменных остаются неизменными; парциальные мольные объемы являются, таким образом, *интенсивными переменными* и могут быть выражены как функции других интенсивных переменных, например T, p и мольных долей.

В качестве примера рассмотрим смесь идеальных газов. Общий объем этой системы есть экстенсивная переменная, определяемая уравнением (см. гл. X):

$$V=\frac{n\mathrm{R}T}{p}=(n_1+n_2+\ldots+n_c)\frac{\mathrm{R}T}{p}.$$

Объем V является однородной (поскольку функция линейна) функцией первого порядка от переменных $n_1, n_2, \ldots, n_c$ и зависит также от T и p. В то же время парциальные мольные объемы

$$v_i=\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,\,p}=\frac{\mathrm{R}T}{p} \qquad (i=1,2,\ldots,c)$$

суть функции интенсивных переменных T и p и поэтому сами являются интенсивными переменными.

В дальнейшем мы рассмотрим другие экстенсивные переменные Y[1], которым соответствуют интенсивные переменные y_i, определяемые соотношением

$$y_i=\left(\frac{\partial Y}{\partial n}\right)_{T,\,p}. \qquad (1.24)$$

---

[1] Произведение $z\sum_i n_i$ любой интенсивной величины z, например вязкости или коэффициента преломления, на сумму чисел молей $\sum_i n_i$ формально является экстенсивной величиной. Соответствующие этой экстенсивной величине производные $z_i = \partial(z\sum_i n_i)/\partial n_i$ названы Н. А. Измайловым (Электрохимия растворов. Изд-во Харьков. ун-та, 1959, стр. 441 и след.) дифференциальными молярными величинами. Так, согласно Измайлову, можно говорить о дифференциальной молярной вязкости, дифференциальном молярном коэффициенте преломления и т. д. Для определения этих величин можно использовать, например, метод Розебома. Дифференциальные молярные величины и соответствующие им формально экстенсивные величины $z\sum_i n_i$, в отличие от парциальных мольных величин и соответствующих им экстенсивных свойств системы, не имеют вполне определенного физического смысла, и необходимости в их введении при построении химической термодинамики не возникает (*Прим. ред.)*

Результаты, полученные выше, полностью применимы к переменным Y и y_i, и в общем случае вместо (1.18), (1.20) и (1.21) следует записать

$$Y = \sum_i n_i y_i \tag{1.25}$$

и

$$\sum_i n_i \left(\frac{\partial y_i}{\partial n_j}\right)_{T,\,p} = 0 \tag{1.26}$$

или

$$\sum_i n_i \left(\frac{\partial y_j}{\partial n_i}\right)_{T,\,p} = 0. \tag{1.27}$$

Для одного компонента справедливо также

$$Y = ny. \tag{1.28}$$

Многофазные системы

Перейдем теперь к системам, состоящим из нескольких фаз. Каждая из этих фаз, по определению, однородна, поэтому предыдущие уравнения можно применить к любой из них. Обозначив объем фазы α через V^α, (1.18) можно переписать в виде

$$V^\alpha = V^\alpha(T, p, n_1^\alpha, n_2^\alpha, \ldots, n_c^\alpha). \tag{1.29}$$

Вместо (1.17) теперь получим

$$v_i^\alpha = \left(\frac{\partial V^\alpha}{\partial n_i^\alpha}\right)_{T,\,p}, \tag{1.30}$$

где v_i^α называется парциальным мольным объемом компонента i в фазе α. Далее

$$\sum_i n_i^\alpha v_i^\alpha = V^\alpha, \tag{1.31}$$

и общий объем системы

$$V = \sum_\alpha V^\alpha. \tag{1.32}$$

Все эти соотношения полностью применимы к другим экстенсивным переменным.

§ 3. СВОЙСТВА ПАРЦИАЛЬНОГО МОЛЬНОГО ОБЪЕМА

Смысл производной $(\partial V/\partial n_i)_{T,\,p}$

Производная $v_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,\,p}$ есть предел (при $dn_i \to 0$) отношения приращения объема dV к числу молей dn_i, которое, будучи прибавлено к системе при постоянных T и p, вызывает это изменение объема. Ясно, что эта величина равна также увеличению объема при добавлении 1 *моля* компонента i к раствору, первоначальный объем которого очень велик по сравнению с мольным объемом компонента i.

Так, пусть нам известен объем некоторого количества эквимолярной смеси воды и этилового спирта. Добавим к этой смеси 18 $см^3$ воды. Если первоначальный объем был достаточно велик, увеличение объема составит не 18, а всего 16,5 $см^3$; эта величина и есть парциальный мольный объем воды в данном растворе.

Иногда величина v_i оказывается отрицательной. Так, например, если добавить немного сульфата магния к водному раствору этой соли, объем раствора уменьшится. Поэтому $v_{MgSO_4} < 0$.

Расчет парциальных мольных объемов по методу Розебома

В двухкомпонентных системах парциальные мольные объемы можно определить графически, построив зависимость *среднего мольного объема* смеси $v = V/(n_1 + n_2)$ от мольной доли второго компонента (рис. 1.1).

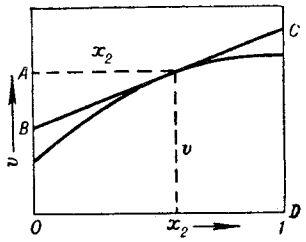


Рис. 1.1. Графическое определение парциальных мольных объемов.

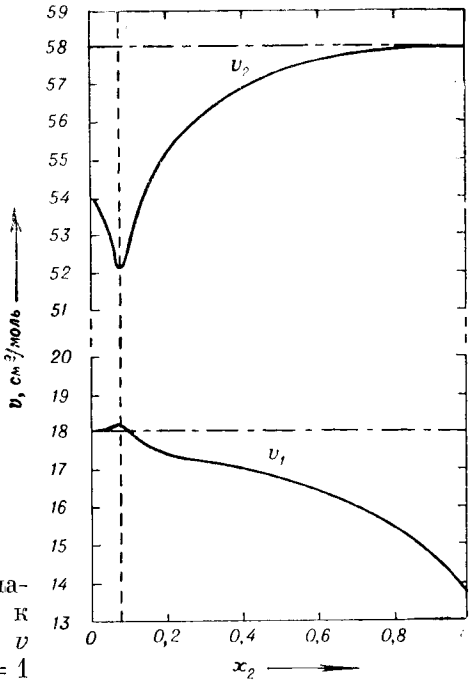


Рис. 1.2. Парциальные мольные объемы в системе вода — этиловый спирт при 20° С и атмосферном давлении: v_1 — парциальный мольный объем воды; v_2 — парциальный мольный объем спирта.

Если в некоторой точке с координатами (v, x_2) провести касательную к кривой, то она пересечет ось v $(x_2 = 0)$ в точке B и ординату $x_2 = 1$ в точке C таким образом, что $OB = v_1$ и $DC = v_2$, где v_1 и v_2 — парциальные мольные объемы первого и второго компонентов в смеси состава x_2.

Чтобы доказать это утверждение, рассмотрим уравнение (1.22) для смеси двух компонентов

$$n_1\left(\frac{\partial v_1}{\partial n_2}\right)_{T,\,p} + n_2\left(\frac{\partial v_2}{\partial n_2}\right)_{T,\,p} = 0$$

или, после деления на n,

$$x_1\left(\frac{\partial v_1}{\partial n_2}\right)_{T,\,p} + x_2\left(\frac{\partial v_2}{\partial n_2}\right)_{T,\,p} = 0. \qquad (1.33)$$

Как было показано, используя мольные доли, можно выразить парциальные мольные объемы через интенсивные переменные. Поэтому, выбрав в качестве независимой переменной x_2, можно записать

$$v_1 = v_1(T, p, x_2) = v_1\left(T, p, \frac{n_2}{n_1 + n_2}\right).$$

Отсюда легко показать, что (1.33) можно переписать в виде

$$x_1\left(\frac{\partial v_1}{\partial x_2}\right)_{T,\,p} + x_2\left(\frac{\partial v_2}{\partial x_2}\right)_{T,\,p} = 0. \qquad (1.34)$$

Далее, поделив $V = n_1v_1 + n_2v_2$ на $(n_1 + n_2)$, получим

$$v = x_1v_1 + x_2v_2 = (1 - x_2)v_1 + x_2v_2 \qquad (1.35)$$

и, после дифференцирования по x_2,

$$\left(\frac{\partial v}{\partial x_2}\right)_{T,\,p} = -v_1 + v_2 + (1 - x_2)\left(\frac{\partial v_1}{\partial x_2}\right)_{T,\,p} + x_2\left(\frac{\partial v_2}{\partial x_2}\right)_{T,\,p}.$$

Согласно (1.34), два последние члена сокращаются, и

$$\left(\frac{\partial v}{\partial x_2}\right)_{T,\,p} = v_2 - v_1. \qquad (1.36)$$

Умножая обе части на x_2, получим

$$x_2\left(\frac{\partial v}{\partial x_2}\right)_{T,\,p} = x_2v_2 - x_2v_1 = (x_2v_2 + x_1v_1) - (x_1v_1 + x_2v_1) = v - v_1$$

или

$$v_1 = v - x_2\left(\frac{\partial v}{\partial x_2}\right)_{T,\,p} = OA - BA = OB.$$

Подобным же способом можно показать, что $v_2 = DC$.

Возвращаясь к примеру смеси вода — этиловый спирт, для которой парциальные мольные объемы воды v_1 и спирта v_2 изображены на рис. 1.2 в зависимости от x_2, заметим, что экстремумы на обеих кривых обнаруживаются при одном и том же значении x_2. Это находится в соответствии с уравнением (1.34), согласно которому при равном нулю наклоне одной из кривых должен быть равен нулю и наклон другой кривой [1].

Парциальные мольные объемы при крайнем разбавлении

Поведение парциальных мольных величин при крайнем разбавлении может быть исследовано с помощью уравнения (1.34). Пусть, например, x_2 стремится к нулю. Здесь могут возникнуть два случая: $(\partial v_1 / \partial x_2)_{T,\,p}$ может либо стремиться к нулю, либо оставаться конечной величиной. В последнем случае производная $(\partial v_2 / \partial x_2)_{T,\,p}$ должна стремиться к бесконечности, так как ее произведение на стремящееся к нулю отношение x_2 / x_1 остается конечным. Обе эти возможности схематично иллюстрируются рис. 1.3 и 1.4.

Экспериментально найдено, что реальные системы характеризуются поведением, соответствующим рис. 1.3 [2]. При $x_2 \to 0$ производная $(\partial v_1 / \partial x_2)_{T,\,p}$ также стремится к нулю, и парциальный мольный объем компонента 1 приближается к мольному объему 1 в чистом состоянии быстрее, чем это происходило бы при линейной зависимости v_1 от x_2.

§ 4. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В СИСТЕМЕ C КОМПОНЕНТОВ

Ознакомившись с общими свойствами экстенсивных и интенсивных переменных, можно перейти к более детальному рассмотрению переменных, определяющих состав системы, в которой могут происходить физико-химические процессы.

---

[1] Из (1.34) следует также, что максимуму на одной кривой соответствует минимум на другой.

Нужно отметить, что в системе вода — этиловый спирт на кривых парциального мольного объема компонентов при $x_2 \approx 0{,}10$ обнаруживаются, по-видимому, не экстремумы в обычном смысле этого слова, а точки излома, обусловленные перестройкой структуры воды под действием молекул спирта (см. В. А. Михайлов. ЖСХ, 2, 677 (1961)). (*Прим. ред.*)

[2] В идеальных системах v_1 и v_2 не зависят от состава и равны соответствующим мольным объемам. (*Прим. ред.*)

Прежде всего дадим определение *закрытой системы.* Система считается закрытой, если в ходе рассматриваемого процесса не происходит переноса вещества в систему или из системы. Другими словами, массы различных компонентов в каждой фазе системы могут изменяться только в результате физико-химических процессов в самой системе. Такими процессами мо-

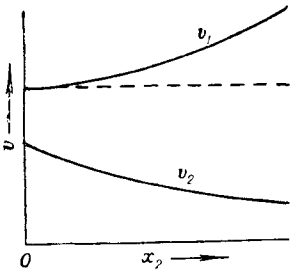


Рис. 1.3. Парциальные мольные объемы при крайнем разбавлении.

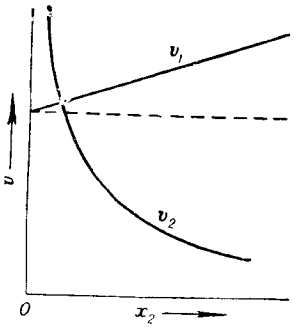


Рис. 1.4. Парциальные мольные объемы при крайнем разбавлении.

гут быть изменения физического состояния какого-нибудь из компонентов или химические превращения имеющихся в системе молекул.

Рассмотрим сначала однофазную систему, в которой может протекать одна реакция. Запишем эту реакцию в виде

$$\nu_1 R_1 + \nu_2 R_2 + \ldots + \nu_j R_j \rightarrow \nu_{j+1} P_{j+1} + \ldots + \nu_c P_c,$$

где $R_1, \ldots, R_j$ — вступающие в реакцию вещества и $P_{j+1}, \ldots, P_c$ — продукты реакции. Множители $\nu_1, \ldots, \nu_c$ называются молярными или стехиометрическими коэффициентами компонентов 1, 2, ..., c. В дальнейшем стехиометрические коэффициенты компонентов, образующихся при протекании реакции слева направо, будут считаться положительными, а коэффициенты расходующихся при этом компонентов — отрицательными.

Из *закона определенных соотношений* следует, что увеличение массы образующегося в ходе реакции компонента i пропорционально его молекулярному весу M_i и его стехиометрическому коэффициенту в данной реакции. Поэтому можно записать

$$\left.\begin{aligned} m_1 - m_1^0 &= \nu_1 M_1 \xi; \\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot & \\ m_i - m_i^0 &= \nu_i M_i \xi; \\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot & \\ m_c - m_c^0 &= \nu_c M_c \xi, \end{aligned}\right\} \qquad (1.37)$$

где ξ называется *степенью полноты реакции*[1] или просто *координатой реакции.* Через m_i^0 обозначены *начальные массы* компонентов в нулевой момент времени, когда степень полноты реакции ξ равна нулю. Начальное состояние определяется, таким образом, соотношением $\xi = 0$. Состоянию с $\xi = 1$ соответствует превращение $\nu_1, \ldots, \nu_j$ грамм-молекул $R_1, \ldots, R_j$ в

[1] Этот параметр был введен де Донде и систематически использовался им в последующих работах, ср. [5], стр. 117, уравнение (318). (Библиография приведена в конце книги).

$\nu_{j+1}, \ldots, \nu_c$ грамм-молекул $P_{j+1}, \ldots, P_c$. Если система перешла из состояния $\xi = 0$ в состояние $\xi = 1$, говорят, что прошел *один эквивалент реакции.*

Складывая вместе уравнения (1.37) и вспомнив, что в соответствии с *принципом сохранения массы* общая масса системы остается неизменной, получим

$$0 = \sum_i \nu_i M_i. \tag{1.38}$$

Это соотношение называется *стехиометрическим уравнением* рассматриваемой реакции.

Из (1.37) следует, что в закрытой системе, в которой протекает только одна реакция, переменные $m_1, \ldots, m_c$ можно заменить переменными ξ и $m_1^0, \ldots, m_c^0$. При заданных $m_1^0, \ldots, m_c^0$ термодинамическое состояние системы определяется, таким образом, двумя физическими переменными (например, T и p) и одной химической переменной ξ.

Уравнения (1.37) можно продифференцировать по времени. Помня, что начальные массы постоянны, получим

$$\left.\begin{aligned} \frac{dm_1}{dt} &= \nu_1 M_1 \frac{d\xi}{dt}; \\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot \\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot \\ \frac{dm_c}{dt} &= \nu_c M_c \frac{d\xi}{dt}, \end{aligned}\right\} \tag{1.39}$$

или

$$\boxed{\frac{dm_1}{\nu_1 M_1} = \frac{dm_2}{\nu_2 M_2} = \ldots = \frac{dm_c}{\nu_c M_c} = d\xi.} \tag{1.40}$$

Для определения химического состояния системы вместо $m_1, \ldots, m_c$ можно использовать числа молей различных компонентов. Уравнения (1.37) при этом примут вид

$$\left.\begin{aligned} n_1 - n_1^0 &= \nu_1 \xi; \\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot \\ n_i - n_i^0 &= \nu_i \xi; \\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot \\ n_c - n_c^0 &= \nu_c \xi, \end{aligned}\right\} \tag{1.41}$$

где $n_1^0, \ldots, n_c^0$ — числа молей компонентов при $t = 0$.

Аналогично вместо (1.40) можно записать:

$$\boxed{\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \ldots = \frac{dn_c}{\nu_c} = d\xi.} \tag{1.40'}$$

Мольная доля компонента i определяется соотношением

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{n_i^0 + \nu_i \xi}{\sum_i n_i^0 + \xi \sum_i \nu_i} = \frac{n_i^0 + \nu_i \xi}{n^0 + \nu \xi}, \tag{1.42}$$

где $\nu = \sum_i \nu_i$.

В общем случае степень полноты реакции была определена нами для произвольного начального состава. В частном случае в качестве начального можно выбрать состояние, в котором отсутствуют продукты реакции, т. е. $n_1^0, \ldots, n_j^0$ имеют некоторые определенные значения, а $n_{j+1}^0, \ldots, n_c^0$ все равны нулю. Тогда

$$n_1 = n_1^0 + \nu_1\xi;$$

$$\cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot$$

$$n_j = n_j^0 + \nu_j\xi;$$

$$n_{j+1} = \nu_{j+1}\xi;$$

$$\cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot$$

$$n_c = \nu_c\xi.$$

Рассмотрим, например, реакцию

$$2NH_3 \rightleftarrows N_2 + 3H_2,$$

для которой

$$\nu_{NH_3} = -2; \quad \nu_{N_2} = 1; \quad \nu_{H_2} = 3$$

и

$$\frac{dn_{NH_3}}{-2} = \frac{dn_{N_2}}{1} = \frac{dn_{H_2}}{3} = d\xi.$$

Если первоначально n_{N_2} и n_{H_2} равны нулю, то в любой момент времени

$$n_{NH_3} = n_{NH_3}^0 - 2\xi = n_{NH_3}^0\left(1 - \frac{2\xi}{n_{NH_3}^0}\right);$$

$$n_{N_2} = \xi = n_{NH_3}^0\left(\frac{\xi}{n_{NH_3}^0}\right);$$

$$n_{H_2} = 3\xi = n_{NH_3}^0\left(\frac{3\xi}{n_{NH_3}^0}\right),$$

откуда видно, что $2\xi / n_{NH_3}^0$ есть величина, называемая в элементарном изложении *степенью диссоциации.*

Подобным же образом для ионизации слабой кислоты

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$$

$$\nu_{HA} = -1; \quad \nu_{H^+} = 1; \quad \nu_{A^-} = 1.$$

$$n_{HA} = n_{HA}^0 - \xi = n_{HA}^0\left(1 - \frac{\xi}{n_{HA}^0}\right);$$

$$n_{H^+} = \xi = n_{HA}^0\left(\frac{\xi}{n_{HA}^0}\right); \quad n_{A^-} = \xi = n_{HA}^0\left(\frac{\xi}{n_{HA}^0}\right).$$

Появляющаяся здесь величина ξ / n_{HA}^0 совпадает с используемой обычно *степенью ионизации.*

Заметим, что в то время, как степень диссоциации или степень ионизации могут иметь любое значение между 0 и 1, степень полноты реакции в рассмотренных двух процессах может принимать значения от 0 до $n_{NH_3}^0/2$ и от 0 до n_{HA}^0 соответственно. Может возникнуть вопрос, почему мы не ввели вместо ξ величину, подобную ξ / n_1^0, которая изменялась бы от 0 до

1 при протекании реакции слева направо. Этот способ был принят Земанским[1], который ввел переменную ε, названную им «*глубиной реакции*». Однако определение ε не является столь же простым, как определение ξ; кроме того, в отличие от ε, ξ можно отнести к любому начальному состоянию. Другой важной причиной введения экстенсивной переменной ξ является то, что она, как мы увидим далее, непосредственно связана с возрастанием энтропии в самопроизвольном (необратимом) процессе.

§ 5. СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

Скорость реакции в любой момент времени t можно определить как

$$\boxed{\mathrm{v} = \frac{d\xi(t)}{dt}.} \tag{1.43}$$

Это определение принадлежит де Донде.

Скорость реакции можно также выразить через скорости расходования или образования компонентов. Так, из (1.40′) найдем

$$\frac{dn_i}{dt} = \nu_i \mathrm{v} \tag{1.44}$$

или, используя (1.40),

$$\frac{dm_i}{dt} = \nu_i M_i \mathrm{v}. \tag{1.45}$$

На практике часто измеряют скорость изменения молярной концентрации компонентов системы. Так как по определению (см. (1.6))

$$c_i = \frac{n_i}{V}, \tag{1.46}$$

то из (1.44) следует

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\frac{n_i}{V}\right) = \frac{\nu_i}{V}\mathrm{v} - \frac{n_i}{V^2}\frac{dV}{dt}. \tag{1.47}$$

Если реакция не сопровождается изменением объема, то

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{\nu_i}{V}\mathrm{v}. \tag{1.48}$$

§ 6. ОДНОВРЕМЕННО ПРОТЕКАЮЩИЕ РЕАКЦИИ

Пусть в рассматриваемой системе протекает одновременно r *независимых* реакций[2]. Тогда вместо одного стехиометрического уравнения

[1] M. W. Zemansky. Heat and Thermodynamics, 2-nd ed (N. Y., 1943), p. 325.

[2] Выражение «независимые» имеет здесь тот же смысл, что и в математике. Несколько реакций считаются независимыми, если ни одно из их стехиометрических уравнений не является линейной комбинацией других. Например, в водном растворе аммиака могут протекать следующие реакции:

$$\mathrm{NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-},$$
$$\mathrm{NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+},$$
$$\mathrm{2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-},$$

но лишь две из них независимы, так как любую из них можно получить сложением или вычитанием двух других. Разумеется, несущественно, какие именно две реакции мы выберем, чтобы представлять состояние системы. Строгое математическое определение будет дано в гл. XXIX.

(1.38) мы имеем набор из r уравнений

$$\left.\begin{aligned} 0 &= \sum_i \nu_{i,1} M_i; \\ &\cdots\cdots \\ &\cdots\cdots \\ 0 &= \sum_i \nu_{i,r} M_i, \end{aligned}\right\} \tag{1.49}$$

где $\nu_{i,1}$ и $\nu_{i,r}$ — стехиометрические коэффициенты компонента i в 1-ой и r-ой реакциях. Этот набор уравнений можно записать в более краткой форме:

$$0 = \sum_i \nu_{i,\rho} M_i \qquad (\rho = 1, 2, \ldots, r) \tag{1.50}$$

и обобщить уравнения (1.40) и (1.40′):

$$\frac{d_\rho m_1}{\nu_{1,\rho} M_1} = \frac{d_\rho m_2}{\nu_{2,\rho} M_2} = \ldots = \frac{d_\rho m_c}{\nu_{c,\rho} M_c} = d\xi_\rho; \tag{1.51}$$

$$\frac{d_\rho n_1}{\nu_{1,\rho}} = \frac{d_\rho n_2}{\nu_{2,\rho}} = \ldots = \frac{d_\rho n_c}{\nu_{c,\rho}} = d\xi_\rho, \tag{1.52}$$

Символ $d_\rho n_i$ обозначает изменение числа молей n_i i-того компонента за время dt за счет ρ-ой реакции. Скорость ρ-ой реакции можно определить как

$$\nu_\rho = \frac{d\xi_\rho}{dt}. \tag{1.53}$$

Общее изменение n_i в результате всех r реакций равно

$$dn_i = d_1 n_i + d_2 n_i + \ldots + d_r n_i = \sum_\rho d_\rho n_i \tag{1.54}$$

или, используя (1.52) и (1.53),

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_\rho \nu_{i,\rho} \nu_\rho. \tag{1.55}$$

Пример. В системе углерод — кислород — окись углерода — углекислый газ имеются две независимые реакции:

$$2C + O_2 = 2CO \quad (\rho = 1);$$
$$C + O_2 = CO_2 \quad (\rho = 2).$$

Для первой реакции

$$\frac{d_1 n_C}{-2} = \frac{d_1 n_{O_2}}{-1} = \frac{d_1 n_{CO}}{2} = d\xi_1$$

и для второй

$$\frac{d_2 n_C}{-1} = \frac{d_2 n_{O_2}}{-1} = \frac{d_2 n_{CO}}{1} = d\xi_2,$$

откуда

$$dn_C = -2d\xi_1 - d\xi_2; \quad \frac{dn_C}{dt} = -2\nu_1 - \nu_2;$$

$$dn_{O_2} = -d\xi_1 - d\xi_2; \quad \frac{dn_{O_2}}{dt} = -\nu_1 - \nu_2;$$

$$dn_{CO} = 2d\xi_1; \frac{dn_{CO}}{dt} = 2\nu_1; \quad dn_{CO_2} = d\xi_2; \frac{dn_{CO_2}}{dt} = \nu_2.$$

§ 7. МНОГОФАЗНЫЕ СИСТЕМЫ

В дальнейшем нам придется рассматривать системы, состоящие из нескольких фаз, в которых может протекать несколько химических реакций. Поэтому полезно показать, каким образом результаты предыдущего параграфа могут быть распространены на этот более общий случай. Вместо (1.50) теперь нужно записать

$$0 = \sum_i \sum_\alpha \nu_{i,\rho}^{\alpha} M_i, \tag{1.56}$$

где $\nu_{i,\rho}^{\alpha}$ есть стехиометрический коэффициент компонента i в фазе α по отношению к ρ-ой реакции.

Уравнения (1.51) и (1.52) приобретают вид:

$$\frac{d_\rho m_i^{\alpha}}{\nu_{i,\rho}^{\alpha} M_i} = d\xi_\rho; \tag{1.57}$$

$$\frac{d_\rho n_i^{\alpha}}{\nu_{i,\rho}^{\alpha}} = d\xi_\rho. \tag{1.58}$$

Увеличение массы i в фазе α в результате r одновременно протекающих реакций поэтому равно

$$dm_i^{\alpha} = \sum_\rho d_\rho m_i^{\alpha} = \sum_\rho \nu_{i,\rho}^{\alpha} M_i \, d\xi_\rho, \tag{1.59}$$

а увеличение массы i во всей системе определяется суммированием по всем фазам

$$dm_i = \sum_\alpha dm_i^{\alpha} = \sum_\alpha \sum_\rho \nu_{i,\rho}^{\alpha} M_i \, d\xi_\rho. \tag{1.60}$$

Аналогичные формулы можно получить для изменений чисел молей каждого из компонентов.

Удобно ввести

$$\nu_{i,\rho} = \sum_\alpha \nu_{i,\rho}^{\alpha}, \tag{1.61}$$

что позволяет упростить (1.56)

$$0 = \sum_i \nu_{i,\rho} M_i \tag{1.62}$$

и (1.60)

$$dm_i = \sum_{\rho=1}^{\rho=r} \nu_{i,\rho} M_i \, d\xi_\rho. \tag{1.63}$$

Величина $\nu_{i,\rho}$, определяемая (1.61), равна нулю, если реакция сводится просто к переносу компонента i из одной фазы в другую (см. пример ниже). Поэтому подобные процессы переноса не оказывают влияния на сумму в (1.63), что, впрочем, очевидно, так как переход компонента из одной фазы в другую не изменяет его общего количества во всей системе.

Таким образом, можно записать

$$dm_i = \sum_{\rho=1}^{\rho=r'} \nu_{i,\rho} M_i \, d\xi_\rho, \tag{1.64}$$

где суммирование распространено на r' реакций, не являющихся процес-

сами межфазового переноса. При переходе от изменения массы к изменению числа молей это уравнение упрощается:

$$dn_i = \sum_{\rho=1}^{\rho=r'} \nu_{i,\rho}\, d\xi_\rho. \qquad (1.64')$$

Уравнения (1.64) и (1.64′) будут часто использоваться в последующих главах.

Для обозначения газообразного, твердого и жидкого состояний обычно используются символы г, т, ж.

Например,

$$H_2(г) + \frac{1}{2} O_2(г) \longrightarrow H_2O(т)$$

есть реакция образования льда из газообразных H_2 и O_2. Для образования твердого сульфата натрия можно записать

$$2Na(т) + S(т) + 2O_2(г) \rightarrow Na_2SO_4(т).$$

Если соединение образуется в водном растворе, его состояние обозначается символом (aq); так,

$$N_2(г) + 3H_2(г) \rightarrow 2NH_3(aq).$$

Примеры:

1. Процесс замерзания воды можно представить как

$$H_2O(ж) \longrightarrow H_2O(т).$$

Система содержит один компонент и состоит из двух фаз. Стехиометрические коэффициенты для этой реакции равны

$$\nu^{ж}_{H_2O} = -1; \quad \nu^{т}_{H_2O} = +1,$$

откуда

$$n^{ж}_{H_2O} = \left(n^{ж}_{H_2O}\right)^0 - \xi; \quad n^{т}_{H_2O} = \left(n^{т}_{H_2O}\right)^0 + \xi$$

и, в соответствии с (1.58),

$$\frac{d_1 n^{ж}_{H_2O}}{-1} = \frac{d_1 n^{т}_{H_2O}}{+1} = d\xi_1.$$

Стехиометрическое уравнение для этой реакции переноса сводится к

$$0 = -M_{H_2O} + M_{H_2O}.$$

Для этой реакции

$$\nu_{H_2O} = \nu^{ж}_{H_2O} + \nu^{т}_{H_2O} = 0.$$

2. При термической диссоциации карбоната кальция протекает реакция

$$CaCO_3(т) = CaO(т) + CO_2(г),$$

и система состоит из трех фаз: твердого $CaCO_3$ (фаза 1), твердой CaO (фаза 2) и газа (фаза 3).

Поэтому

$$\nu^1_{CaCO_3} = -1; \quad \nu^2_{CaO} = +1; \quad \nu^3_{CO_2} = +1$$

и, в соответствии с (1.58),

$$\frac{d_1 n^1_{CaCO_3}}{-1} = \frac{d_1 n^2_{CaO}}{+1} = \frac{d_1 n^3_{CO_2}}{+1} = d\xi_1.$$

Стехиометрическое уравнение (1.56) принимает вид

$$0 = -M_{CaCO_3} + M_{CaO} + M_{CO_2}.$$

Как уже было объяснено, это соотношение просто выражает условие сохранения массы. Определение (1.61) дает для этого случая

$$\nu_{CaCO_3} = -1; \quad \nu_{CaO} = +1; \quad \nu_{CO_2} = +1,$$

что совпадает с приведенными выше значениями. Такое совпадение должно иметь место всегда, когда каждый компонент реагирует только в одной фазе, так как при этом сумма в (1.61) сводится к одному члену.

§ 8. ОБОБЩЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ПОЛНОТЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Выше мы ввели понятие степени полноты реакции для таких физико-химических превращений, которые подчиняются закону определенных соотношений и характеризуются стехиометрическими уравнениями (1.38). Понятие степени полноты реакции может, однако, иметь определенный смысл и для превращений более общего типа. Рассмотрим, например, сплав меди и золота при температуре, достаточно низкой для того, чтобы расположение атомов меди по отношению к атомам золота было полностью упорядоченным. Если под ξ понимать степень упорядочения системы [1], эту величину можно применить для характеристики протекающей при повышении температуры реакции порядок → беспорядок, хотя этот процесс нельзя обычным способом представить каким-либо стехиометрическим уравнением. В подобных случаях переменную ξ лучше называть *степенью полноты превращения.*

§ 9. ПРЕВРАЩЕНИЯ В ЗАКРЫТОЙ СИСТЕМЕ

Рассмотрим однородную закрытую систему, в которой протекает одна химическая реакция, и будем считать, что состояние системы полностью определяется переменными T, p; $n_1, \ldots, n_c$. Вследствие (1.41) все состояния этой системы могут быть описаны посредством трех переменных T, p, ξ. В ходе превращения эти переменные являются определенными функциями единственной переменной — времени:

$$T = T(t); \quad p = p(t); \quad \xi = \xi(t). \tag{1.65}$$

Заметим, однако, что эти три переменные обладают совершенно различными свойствами. Температуру и давление в системе можно изменять во времени в соответствии с заданным законом, иными словами, функции $T(t)$ и $p(t)$ могут быть произвольными. Вместе с тем наш контроль над переменной ξ ограничен соотношением $d\xi / dt = \mathrm{v}$ (см. (1.43)). Действительно, скорость реакции сама есть функция состояния системы

$$\frac{d\xi}{dt} = \mathrm{v}(T, p, \xi). \tag{1.66}$$

Если T и p в этом уравнении заменить произвольно установленными функциями времени, получим дифференциальное уравнение

$$\frac{d\xi}{dt} = \mathrm{v}(t, \xi). \tag{1.67}$$

Это уравнение имеет единственное решение $\xi = \xi(t)$, так как начальное значение ξ при $t = t_0$ задано ($\xi_0 = 0$). Таким образом, при произ-

[1] Об определении дальнего и ближнего порядка см [20], гл. XIII [В русском переводе эта глава была опущена. (*Прим. ред.*)]

вольном задании функций $T(t)$ и $p(t)$ функция $\xi(t)$ полностью определяется уравнением (1.67) [1].

§ 10. ОТКРЫТЫЕ СИСТЕМЫ

В предыдущих параграфах мы ограничились рассмотрением закрытых систем, которые могут обмениваться с окружающей средой энергией, но не веществом. В открытых системах изменение массы i-того компонента dm_i за время dt складывается из изменений, возникающих в результате внутренних химических реакций и определяемых формулами предшествующих параграфов, и переноса вещества i через границы системы в окружающую среду или из нее. Обозначим этот перенос вещества через $d_e m_i$. Тогда при протекании одной химической реакции

$$dm_i = \nu_i M_i d\xi + d_e m_i. \tag{1.68}$$

Открытые системы играют важную роль во многих областях науки, в частности в метеорологии [2] и в биологии [3]. Например, облако, из которого выпадает дождь, является открытой системой. Подобным же образом открытыми системами являются живые существа, непрерывно обменивающиеся веществом с внешним миром посредством дыхания и процессов метаболизма.

Суммируя (1.68) для всех i и применяя (1.38), получим

$$dm = \sum_i d_e m_i = d_e m. \tag{1.69}$$

Это уравнение показывает, что изменение общей массы системы за время dt равно массе, полученной системой из внешней среды, и является выражением принципа сохранения массы.

---

[1] Ср. Th. De Donder. Bull. Ac. Roy. Belg. (Cl. Sc), 23, 936 (1937), 24, 15 (1938).
[2] J. van Mieghem. Thermodynamique atmospherique. Paris, 1942.
[3] L. von Bertalanffy. Naturwiss., 28, 52 (1940); 32, 26 (1944).

ГЛАВА II

ПРИНЦИП СОХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ

§ 1. ФОРМУЛИРОВКА ПРИНЦИПА СОХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ

Первый закон термодинамики вводит понятие энергии и утверждает, что изменение энергии системы равно количеству энергии, полученной системой из внешнего мира в течение рассматриваемого промежутка времени. В частности, энергия изолированной системы постоянна; с этим связано другое наименование первого начала — *принцип сохранения энергии.* Мы будем рассматривать только закрытые системы (см. гл. I, § 4), обменивающиеся энергией с окружающей средой в форме тепла или механической работы. Изменение внутренней энергии при бесконечно малом превращении, протекающем за время от t до $t + dt$, равно

$$dU = dQ + dW, \tag{2.1}$$

где dQ и dW — тепло и работа, полученные системой в ходе процесса, и U — *внутренняя энергия* системы. Тепло, полученное системой, и работа, произведенная над системой, считаются положительными, а тепло, отданное системой, и работа, производимая системой,— отрицательными [1].

Используя (2.1), необходимо, естественно, измерять тепло, внутреннюю энергию и работу в одних и тех же единицах. В приводимой здесь таблице указаны соотношения между единицами энергии, наиболее часто используемыми в физической химии. В дальнейшем в качестве единицы энергии повсюду будет использоваться малая калория (*кал*) [2] (табл. 2. 1).

Эта таблица читается по горизонтали в направлении, указанном стрелкой. Так, 1 *эрг* эквивалентен $1{,}0197 \cdot 10^{-8}$ *кГм*, или $9{,}869 \cdot 10^{-10}$ *л·атм*, и т. д.

Если поверхность Ω, замыкающая систему, подвергается одинаковому повсюду внешнему давлению p, нормальному к Ω, то

$$dW = -pdV \tag{2.2}$$

при условии, что система не совершает никакой другой внешней работы.

---

[1] В отечественной литературе принято обычно считать положительной работу, производимую системой. (*Прим. ред.*)

[2] С 1 января 1963 г. в СССР как предпочтительная введена система единиц СИ, в которой единицей энергии является джоуль. В настоящей книге в качестве единицы энергии используется термохимическая калория, равная 4,1840 *дж*. В связи с тем, что во всех имеющихся в настоящее время таблицах термодинамических величин (энергия, энтропия, термодинамические потенциалы, теплоемкости и др.) в качестве единицы энергии используется калория, мы сочли возможным не производить пересчет калорий в джоули. (*Прим. ред.*)

Таблица 2.1*

→	*эрг*	*кГм*	*л·атм*	*кал*	абс. *дж*
1 *эрг*	1	$1{,}0197\cdot10^{-8}$	$9{,}869\cdot10^{-10}$	$2{,}390\cdot10^{-8}$	10^{-7}
1 *кГм*	$9{,}807\cdot10^{7}$	1	$9{,}678\cdot10^{-2}$	2,343	9,807
1 *л·атм*	$1{,}0133\cdot10^{9}$	10,332	1	24,218	101,33
1 *кал*	$4{,}1840\cdot10^{7}$	0,42640	$4{,}129\cdot10^{-2}$	1	4,1840
1 абс. *дж*	10^{7}	0,10197	$9{,}869\cdot10^{-3}$	0,2390	1

* Значения основных физических постоянных см. в R. T. Birge, Phys. Soc. Rep. Progr. Phys. 8, 90 (1941). В соответствии с рекомендацией Международного союза физиков (S. G. 48—6,1948), калория определяется как 4,1840 абс. *дж*. Настоящая таблица составлена в соответствии с последними рекомендациями Бюро стандартов США, см. Tables of Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties (Washington, 1947).

В этой книге мы будем использовать первое начало термодинамики в его простейшей форме

$$\boxed{dU = dQ - pdV.} \tag{2.3}$$

Поверхностные явления, влияние внешних силовых полей и другие эффекты, не отражаемые уравнением (2.3), нами здесь не рассматриваются [1].

Внутренняя энергия есть функция состояния и поэтому может быть выражена через независимые переменные, характеризующие состояние системы. Если, например, в момент времени t состояние системы определяется независимыми переменными T, V, $n_1, \ldots, n_c$, то для внутренней энергии можно записать

$$U = U(T, V, n_1, \ldots, n_c). \tag{2.4}$$

В закрытой системе, в соответствии с (1.41),

$$U = U(T, V, \xi, n_1^0, \ldots, n_c^0) = U(T, V, \xi), \tag{2.5}$$

так как $n_1^0, \ldots, n_c^0$ можно рассматривать как заранее заданные параметры.

Полный дифференциал внутренней энергии в соответствии с (2.5) имеет вид

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\xi} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi} dV + \left(\frac{dU}{\partial \xi}\right)_{T,V} d\xi. \tag{2.6}$$

§ 2. ТЕПЛОТА РЕАКЦИИ И КАЛОРИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ПРИ ПЕРЕМЕННЫХ T, V, ξ

Сравнивая (2.3) и (2.6), найдем, что

$$dQ = C_{V,\xi} dT + l_{T,\xi} dV + u_{T,V} d\xi, \tag{2.7}$$

где

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\xi} &= C_{V,\xi}; \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi} &= l_{T,\xi} - p; \\ \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} &= u_{T,V}. \end{aligned}\right\} \tag{2.8}$$

[1] Более глубокое обсуждение принципа сохранения энергии см. де Донде [5]; Планк [36]; Дюгем [16]; M. Born. Physik. Z. 22, 218, 249, 282 (1921); P. W. Bridgman. The nature of thermodynamics. Harward, 1941.

Коэффициенты $C_{V,\xi}$, $l_{T,\xi}$ и $u_{T,V}$ называются калорическими коэффициентами при переменных T, V, ξ.

Выясним физический смысл этих коэффициентов.

а. **При постоянных V и ξ**

$$dQ = C_{V,\xi}dt$$

и $C_{V,\xi}$ есть количество тепла, необходимое для повышения температуры на один градус при неизменных составе и объеме системы [1]. $C_{V,\xi}$ называется *теплоемкостью при постоянных объеме и составе.*

Теплоемкость является экстенсивным свойством, поскольку для одинакового повышения температуры двух однородных систем, находящихся в одном и том же физико-химическом состоянии, вдвое бóльшей системе требуется сообщить вдвое больше тепла.

Если система состоит из одного моля какого-либо чистого вещества, находящегося в одном физическом состоянии, ее теплоемкость при постоянном объеме называется *мольной теплоемкостью чистого вещества при постоянном объеме* и обозначается c_V^0.

Для гомогенной системы, состоящей из n молей одного компонента

$$C_V = nc_V^0.$$

Индекс ξ здесь опущен, так как химической реакции в системе нет.

В общем случае из теоремы Эйлера (гл. I, § 4) следует

$$C_{V,\xi} = \sum_i n_i c_{V,i}, \tag{2.9}$$

где $c_{V,i}$ — интенсивная величина, определяемая соотношением

$$c_{V,i} = \left(\frac{\partial C_{V,\xi}}{\partial n_i}\right)_{T,p} \tag{2.9'}$$

и называемая парциальной мольной теплоемкостью при постоянном объеме компонента i в смеси данного состава.

Подобно тому, как парциальный мольный объем компонента i в растворе не обязательно равен мольному объему чистого компонента, и парциальная мольная теплоемкость i в смеси также может отличаться от мольной теплоемкости чистого i. Это различие пренебрежимо мало в газовых смесях, но оно может стать значительным в жидких и твердых растворах. В некоторых случаях парциальная мольная теплоемкость может быть даже отрицательной.

Парциальные мольные теплоемкости можно определить, например, при помощи графического метода, описанного в гл. I, § 3.

б. **При постоянных T и ξ**

$$dQ = l_{T,\xi}dV,$$

и $l_{T,\xi}$ есть, таким образом, количество тепла, которое нужно подвести к системе, чтобы поддерживать ее при постоянной температуре в процессе увеличения объема на одну единицу измерения в отсутствие химических реакций. Эту величину можно назвать *скрытой теплотой изменения объема* системы.

---

[1] Строго говоря, $C_{V,\xi}$ нужно определять как предел отношения количества полученного тепла к возникающему при этом повышению температуры при изменении температуры, стремящемся к нулю. [Аналогичные оговорки должны быть сделаны к пунктам *б* и *в*. (*Прим. ред.*)]

Рассмотрим в качестве примера смесь O_2 и N_2 (например, воздух). При обычных температурах эти газы не вступают в химическую реакцию друг с другом, поэтому ξ постоянна. Если поместить эту смесь газов в цилиндр с поршнем и позволить газу совершить работу, газ будет стремиться охладиться. Если тепло к газу не подводится, то из (2.3) $dU = -pdV$ следует, что внутренняя энергия газа в ходе расширения уменьшается, что, в свою очередь, сопровождается падением температуры. Чтобы противодействовать этому падению температуры, т. е. проводить расширение изотермически, к системе нужно подводить тепло. Необходимое на единицу возрастания объема количество тепла равно $l_{T,\xi}$.

Из уравнения (2.8)

$$l_{T,\xi} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi} + p$$

следует, что для идеального газа, внутренняя энергия которого по определению не зависит от объема при постоянной T (см. гл. X, § 1), выполняется равенство

$$l_{T,\xi} = p \text{ (идеальный газ)}. \tag{2.10}$$

в. **При постоянных T и V**

$$dQ = u_{T,V} d\xi.$$

Так как dQ есть тепло, подводимое к системе, $u_{T,V}$ равно *количеству тепла, полученному системой при увеличении координаты химической реакции на единицу при постоянных T и V.*

Если $u_{T,V}$ отрицательна, реакция сопровождается выделением тепла (*экзотермическая реакция*), положительная $u_{T,V}$ соответствует поглощению тепла в ходе реакции (*эндотермическая реакция*).

Для конечного превращения при постоянных T и V, в ходе которого ξ изменяется от ξ_0 до ξ_1, подводимое к системе тепло равно

$$Q_{T,V} = \int_{\xi_0}^{\xi_1} u_{T,V}\, d\xi.$$

В частном случае, когда $u_{T,V}$ не зависит от ξ,

$$Q_{T,V} = u_{T,V}(\xi_1 - \xi_0),$$

а для одного эквивалента реакции, т. е. для $\xi_1 - \xi_0 = 1$,

$$Q_{T,V} = u_{T,V}.$$

В этом случае тепло, поглощенное при протекании одного эквивалента реакции при постоянных T и V, есть непосредственная мера $u_{T,V}$.

Если $u_{T,V}$ зависит от ξ, измерение тепла, выделяемого при протекании одного эквивалента реакции, дает среднее значение $u_{T,V}$.

§ 3. ТЕПЛОТА РЕАКЦИИ И КАЛОРИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ПРИ ПЕРЕМЕННЫХ T, p, ξ

Вместо (2.6) теперь необходимо записать

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{p,\xi} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{T,\xi} dp + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,p} d\xi \tag{2.11}$$

и

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,\xi} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,\xi} dp + \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p} d\xi. \tag{2.12}$$

Второе соотношение здесь необходимо, поскольку V не является более независимой переменной.

Подставляя (2.11) и (2.12) в (2.3), найдем

$$\boxed{dQ = C_{p,\xi}dT + h_{T,\xi}dp + h_{T,p}d\xi,} \tag{2.13}$$

где

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{p,\xi} + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,\xi} &= C_{p,\xi};\\ \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{T,\xi} + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,\xi} &= h_{T,\xi};\\ \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,p} + p\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p} &= h_{T,p}.\end{aligned}\right\} \tag{2.14}$$

Величины $C_{p,\xi}$, $h_{T,\xi}$ и $h_{T,p}$ являются калорическими коэффициентами при переменных T, p, ξ. При таком выборе переменных часто удобно использовать функцию, называемую *энтальпией* и определяемую соотношением

$$H = U + pV. \tag{2.14'}$$

При применении этой функции уравнения приобретают более простую форму.

Первый закон термодинамики теперь можно переписать в виде

$$dQ = dH - pdV - Vdp + pdV = dH - Vdp, \tag{2.15}$$

откуда

$$dQ = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,\xi} dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,\xi} - V\right] dp + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} d\xi. \tag{2.16}$$

Это выражение должно быть тождественно равно (2.13). Поэтому

$$C_{p,\xi} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,\xi}; \quad h_{T,\xi} = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,\xi} - V; \quad h_{T,p} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p}. \tag{2.17}$$

Смысл этого второго ряда калорических коэффициентов совершенно очевиден.

$C_{p,\xi}$ равно количеству тепла, которое должно быть подведено к системе, чтобы повысить ее температуру при постоянных давлении и составе на один градус. Эта величина называется *теплоемкостью системы при постоянных давлении и составе* и является экстенсивным свойством. На основании теоремы Эйлера можно записать

$$C_{p,\xi} = \sum_i n_i c_{p,i}, \tag{2.18}$$

где

$$c_{p,i} = \left(\frac{\partial C_{p,\xi}}{\partial n_i}\right)_{T,p}$$

есть парциальная мольная теплоемкость компонента i в смеси при постоянном давлении.

Коэффициент $h_{T,\xi}$ обычно отрицателен, и $(-h_{T,\xi})$ равно пересчитанному на единицу повышения давления количеству тепла, которое должно быть отведено от системы, чтобы поддерживать ее температуру постоянной в процессе сжатия при постоянном составе. Эту величину можно назвать *скрытой теплотой изменения давления* при постоянных температуре и составе. Так как для изменения давления при постоянных T и ξ необ-

ходимо изменить объем, эта величина должна быть связана с теплотой расширения $l_{T,\xi}$. Связь между $h_{T,\xi}$ и $l_{T,\xi}$ будет установлена в § 4. Для смеси идеальных газов внутренняя энергия не зависит от давления, и (2.14) дает

$$h_{T,\xi} = p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,\xi},$$

откуда, используя уравнение состояния $pV = n\mathrm{R}T$, находим

$$h_{T,\xi} = -\frac{n\mathrm{R}T}{p} = -V \qquad \text{(идеальный газ)}. \tag{2.19}$$

$h_{T,p}$ есть теплота реакции при постоянных T и p, т. е. количество тепла, поглощаемое системой при протекании одного эквивалента реакции при постоянных T и p.

§ 4. СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ КАЛОРИЧЕСКИМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ

Чтобы установить связи между калорическими коэффициентами $C_{V,\xi}$, $l_{T,\xi}$ и $u_{T,V}$ при переменных T, V, ξ и коэффициентами $C_{p,\xi}$, $h_{T,\xi}$ и $h_{T,p}$ при переменных T, p, ξ, наиболее целесообразно в выражение для полного дифференциала U в переменных T, V, ξ

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\xi} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} d\xi$$

подставить определяемое (2.12) значение dV в переменных T, p, ξ. Таким образом, мы получим

$$dU = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\xi} + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,\xi}\right] dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,\xi} dp + \\ + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi}\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p}\right] d\xi. \tag{2.20}$$

Сравнивая это выражение с (2.11), найдем

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{p,\xi} &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\xi} + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,\xi}; \\ \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{T,\xi} &= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,\xi}; \\ \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,p} &= \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi}\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p}. \end{aligned}\right\} \tag{2.21}$$

Используя (2.8) и (2.14), эти соотношения можно переписать в виде

$$C_{p,\xi} = C_{V,\xi} + l_{T,\xi}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,\xi}; \tag{2.22}$$

$$h_{T,\xi} = l_{T,\xi}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,\xi}; \tag{2.23}$$

$$h_{T,p} = u_{T,V} + l_{T,\xi}\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p}. \tag{2.24}$$

Это и есть искомые соотношения между калорическими коэффициентами при двух способах выбора независимых переменных.

Пример: *Смесь идеальных газов.*

Значения $l_{T,\xi}$ и $h_{T,\xi}$, для смеси идеальных газов нам уже известны (см. (2.10) и (2.19)). Далее находим, что

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,\xi} = \frac{n\mathbf{R}}{p} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \frac{\mathbf{R}T}{p}\left(\frac{\partial n}{d\xi}\right) = \frac{\mathbf{R}T\nu}{p}, \tag{2.25}$$

где $\nu = \sum_i \nu_i$ — алгебраическая сумма стехиометрических коэффициентов.

Уравнения (2.22) и (2.24), таким образом, приобретают вид

$$C_{p,\xi} - C_{V,\xi} = n\mathbf{R}; \tag{2.26}$$

$$h_{T,p} - u_{T,V} = \nu\mathbf{R}T, \tag{2.27}$$

или

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} - \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} = \nu\mathbf{R}T.$$

Соотношение (2.26) есть классическая формула Майера, устанавливающая связь между теплоемкостями при постоянном давлении и при постоянном объеме для смеси идеальных газов. Согласно уравнению (2.27) для реакций с участием идеальных газов разность между теплотами реакции при постоянном давлении и при постоянном объеме определяется суммой стехиометрических коэффициентов. Так, для реакции

$$H_2 + J_2 = 2HJ \qquad \nu = 0 \quad \text{и} \quad h_{T,p} = u_{T,V},$$

а для реакции синтеза аммиака

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3 \qquad \nu = -2 \quad \text{и} \quad h_{T,p} = u_{T,V} - 2\mathbf{R}T.$$

§ 5. УРАВНЕНИЯ КЛАУЗИУСА И КИРХГОФА

В предыдущем параграфе мы установили связи между калорическими коэффициентами $C_{V,\xi}$, $l_{T,\xi}$, $u_{T,V}$, с одной стороны, и коэффициентами $C_{p,\xi}$, $h_{T,\xi}$, $h_{T,p}$, с другой. Покажем теперь, что коэффициенты каждой из этих групп простым образом связаны друг с другом.

Считая внутреннюю энергию U функцией T, V, ξ, получаем тождества

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V\,\partial T} \equiv \frac{\partial^2 U}{\partial T\,\partial V}; \quad \frac{\partial^2 U}{\partial V\,\partial \xi} \equiv \frac{\partial^2 U}{\partial \xi\,\partial V}; \quad \frac{\partial^2 U}{\partial T\,\partial \xi} \equiv \frac{\partial^2 U}{\partial \xi\,\partial T}. \tag{2.28}$$

Поэтому из уравнений (2.8) следует

$$\left.\begin{aligned}
&\left(\frac{\partial C_{V,\xi}}{\partial V}\right)_{T,\xi} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi} = \left[\frac{\partial (l_{T,\xi} - p)}{\partial T}\right]_{V,\xi};\\
&\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} = \frac{\partial}{\partial \xi}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\xi} = \left(\frac{\partial C_{V,\xi}}{\partial \xi}\right)_{T,V};\\
&\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} = \frac{\partial}{\partial \xi}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi} = \left[\frac{\partial (l_{T,\xi} - p)}{\partial \xi}\right]_{T,V}.
\end{aligned}\right\} \tag{2.29}$$

Эти уравнения известны как *уравнения Клаузиуса*, хотя второе из них, связывающее изменение теплоемкости с температурным коэффициентом теплоты реакции, называется также *уравнением Кирхгофа*. Последнее уравнение, выражающее влияние объема на теплоту реакции, было впервые получено де Донде.

Подобным же образом можно поступить и при переменных T, p, ξ и получить вторую группу уравнений Клаузиуса:

$$\left.\begin{aligned}
&\left(\frac{\partial C_{p,\xi}}{\partial p}\right)_{T,\xi} = \left[\frac{\partial (h_{T,\xi} + V)}{\partial T}\right]_{p,\xi};\\
&\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial C_{p,\xi}}{\partial \xi}\right)_{T,p};\\
&\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \left[\frac{\partial (h_{T,\xi} + V)}{\partial \xi}\right]_{T,p}.
\end{aligned}\right\} \tag{2.30}$$

Второе из этих уравнений называют иногда вторым уравнением Кирхгофа.

Кроме того, поскольку $C_{p,\xi}$ есть функция состояния системы,

$$\left(\frac{\partial C_{p,\xi}}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_i \left(\frac{\partial C_{p,\xi}}{\partial n_i}\right)_{T,p} \frac{dn_i}{d\xi} = \sum_i \nu_i c_{p,i}, \qquad (2.31)$$

где $c_{p,i}$ — парциальная мольная теплоемкость, определяемая посредством (2.18).

Второе уравнение Кирхгофа можно поэтому переписать в виде

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_i \nu_i c_{p,i}. \qquad (2.32)$$

С помощью этого уравнения можно рассчитать теплоту реакции при любой температуре, если эта величина известна для одной температуры и известны также парциальные мольные теплоемкости участвующих в реакции компонентов. Обычно приходится допускать, что парциальные мольные теплоемкости равны соответствующим мольным теплоемкостям в чистом состоянии. Для газов это допущение вполне справедливо.

Температурную зависимость теплоемкости газов удобно выражать в форме степенного ряда

$$c_p = a + bT + cT^2 + \ldots,$$

что обычно дает удовлетворительные результаты при умеренно высоких температурах (см. гл. X, § 3). В табл. 2.2 приведены соответствующие уравнения для некоторых простых соединений, применимые в интервале температур 300—2000° К.

Таблица 2.2

Мольные теплоемкости газов при температурах 300—2000° К *

Газ	c_p, *кал/моль·град*	Максимальное отклонение, %
H_2	$6{,}88+0{,}066\cdot10^{-3}T+0{,}279\cdot10^{-6}T^2$	<1
N_2, HBr	$6{,}30+1{,}819\cdot10^{-3}T-0{,}345\cdot10^{-6}T^2$	<2, <3
O_2	$6{,}26+2{,}746\cdot10^{-3}T-0{,}770\cdot10^{-6}T^2$	1
CO, HJ	$6{,}25+2{,}091\cdot10^{-3}T-0{,}459\cdot10^{-6}T^2$	<2
NO	$6{,}21+2{,}436\cdot10^{-3}T-0{,}612\cdot10^{-6}T^2$	<2
HCl	$6{,}64+0{,}959\cdot10^{-3}T-0{,}057\cdot10^{-6}T^2$	2
H_2S	$6{,}48+5{,}558\cdot10^{-3}T-1{,}204\cdot10^{-6}T^2$	<2
H_2O	$6{,}89+3{,}283\cdot10^{-3}T-0{,}343\cdot10^{-6}T^2$	2
SO_2	$8{,}12+6{,}825\cdot10^{-3}T-2{,}103\cdot10^{-6}T^2$	**
HCN	$7{,}01+6{,}600\cdot10^{-3}T-1{,}642\cdot10^{-6}T^2$	<3
CO_2	$6{,}85+8{,}533\cdot10^{-3}T-2{,}475\cdot10^{-6}T^2$	<3
COS	$8{,}32+7{,}224\cdot10^{-3}T-2{,}146\cdot10^{-6}T^2$	**
CS_2	$9{,}76+6{,}102\cdot10^{-3}T-1{,}894\cdot10^{-6}T^2$	**
NH_3	$5{,}92+8{,}963\cdot10^{-3}T-1{,}764\cdot10^{-6}T^2$	<1
C_2H_2	$8{,}28+10{,}501\cdot10^{-3}T-2{,}644\cdot10^{-6}T^2$	**
CH_4	$3{,}38+17{,}905\cdot10^{-3}T-4{,}188\cdot10^{-6}T^2$	2

* Ср. W.M.D. Bryant. Ind. Eng. Chem. **25**, 820 (1933); R. H. Ewell. Там же, **32**, 147 (1940); C. M. Thacker, H. O. Folkins, E. L. Miller. Там же, **33**, 584 (1941).

** Между 400° К и 2000° К максимальное отклонение около 2%, но ниже 400° К возрастает до 5%.

Пример. Рассмотрим снова реакцию синтеза аммиака

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3,$$

для которой теплота реакции при 25° С равна

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{298,1\ атм} = -22080\ кал \text{ (см. табл. 8.1).}$$

Мы хотим найти теплоту реакции при 932° К.

Приняв, что парциальные мольные теплоемкости соединений в газовой смеси равны соответствующим мольным теплоемкостям в чистом состоянии, и используя уравнения, приведенные в табл. 2.2, найдем:

$$\sum_i \nu_i c_{p,i} = -3c_{p\ H_2} - c_{p,N_2} + 2c_{p,NH_3} =$$

$$= -15{,}10 + 15{,}909\cdot 10^{-3}T - 4{,}020\cdot 10^{-6}T^2 = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p}.$$

Интегрируя от 0 до T, получим [1]

$$(\partial H / \partial \xi)_{r_{0,1\ атм}} = h_{0,1} - 15{,}10\,T + 15{,}909\cdot 10^{-3}\,T^2/2 - 4.020\cdot 10^{-6}\,T^3/3 =$$
$$= h_{0,1} - 15{,}10\,T + 7{,}954\cdot 10^{-3}\,T^2 - 1{,}34\cdot 10^{-6}\,T^3. \qquad (2.33)$$

При $T = 298°$ К $h_{T,1} = 22\,089$ *кал*. Подставляя это значение в (2.33), найдем постоянную интегрирования $h_{0,1}$, которая оказывается равной —18250 *кал*. Теплота реакции при любой другой температуре [2], таким образом, равна

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,1атм} = -18250 - 15{,}10T + 7{,}954\cdot 10^{-3}T^2 - 1{,}34\cdot 10^{-6}T^3. \qquad (2.33')$$

Для $T = 932°$ К вычисляем $(\partial H / \partial \xi)_{T,1} = -26500$ *кал*, что находится в соответствии с прямым калориметрическим определением Габера [3] (—26320±200 *кал*).

§ 6. ТЕПЛОТА РЕАКЦИИ И ЭНТАЛЬПИЯ

Используя парциальные мольные энтальпии соединений, определяемые соотношением

$$h_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,p}, \qquad (2.34)$$

для теплоты реакции можно записать

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,p} \frac{dn_i}{d\xi} = \sum_i \nu_i h_i. \qquad (2.35)$$

Теплота реакции, таким образом, равна разности между суммой произведений парциальных мольных энтальпий продуктов реакций на соответствующие стехиометрические коэффициенты и аналогичной суммой для реагирующих веществ. Это выражение для теплоты реакции часто используется при расчетах.

---

[1] Фактически (2.33) является неопределенным интегралом с постоянной интегрирования $h_{0,1}$. Интегрирование от 0 до T невозможно, так как если даже допустить существование газов во всем этом температурном интервале, их теплоемкости при $T < 300°$ К неизвестны. (*Прим. ред.*)

[2] Точнее: при любой температуре, находящейся внутри интервала температур, в котором справедливы использованные здесь выражения для теплоемкостей участников реакции. (*Прим. ред.*).

[3] F. Haber. Z. Electrochem, 20, 597 (1914); ср. S. Tamaru. J. Soc. Chem. Ind, 35, 81 (1916).

Если в системе одновременно протекает r реакций, для теплоты ρ-й реакции можно записать

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi_\rho}\right)_{T,\,p} = \sum_i \nu_{i,\,\rho} h_i \qquad (\rho = 1, \ldots, r). \tag{2.36}$$

Покажем теперь, что теплота реакции, которую можно представить как линейную комбинацию других реакций, равна соответствующей линейной комбинации теплот этих реакций.

Для упрощения рассуждений рассмотрим в качестве примера реакцию

$$2\mathrm{C(алмаз)} + \mathrm{O_2(г)} \rightarrow 2\mathrm{CO(г)}, \quad (1) \tag{2.37}$$

которую можно рассматривать как линейную комбинацию реакций

$$\left.\begin{aligned} &\mathrm{C(алмаз)} + \mathrm{O_2(г)} \rightarrow \mathrm{CO_2(г)} \quad (1') \\ \text{и} \qquad &2\mathrm{CO(г)} + \mathrm{O_2(г)} \rightarrow 2\mathrm{CO_2(г)}, \quad (2') \end{aligned}\right\} \tag{2.38}$$

так как, вычитая (2′) из удвоенного уравнения (1′), получим (1). Символически это можно записать так:

$$\text{реакция}\,(1) = 2 \times \text{реакция}\,(1') - \text{реакция}\,(2'). \tag{2.39}$$

(2.39) означает, что стехиометрические коэффициенты реакции (1) являются линейной комбинацией стехиометрических коэффициентов реакций (1′) и (2′), т. е.

$$\nu_{i,\,1} = 2\nu_{i,\,1'} - \nu_{i,\,2'}. \tag{2.40}$$

Поэтому

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi_1}\right)_{T,\,p} = \sum_i \nu_{i,\,1} h_i = 2\sum_i \nu_{i,\,1'} h_i - \sum_i \nu_{i,\,2'} h_i \tag{2.41}$$

или

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi_1}\right)_{T,\,p} = 2\left(\frac{\partial H}{\partial \xi_{1'}}\right)_{T,\,p} - \left(\frac{\partial H}{\partial \xi_{2'}}\right)_{T,\,p}. \tag{2.42}$$

Итак, *теплоты реакций можно складывать друг с другом* точно таким же образом, как уравнения химических реакций. Это обстоятельство используется, в частности, в тех случаях, когда теплоту данной реакции трудно измерить экспериментально, но реакция может быть расчленена на другие реакции, теплоты которых измерить легче. Это же правило лежит в основе закона Гесса о постоянстве тепловых сумм.

Примечание. Если физико-химический процесс в некоторой системе протекает при постоянном объеме или при постоянном давлении, теплота этого процесса зависит только от начального и конечного состояний системы. Теплоты этих процессов равны:

1) при постоянном объеме (см. (2.3))

$$Q = \int_A^B dQ = \int_A^B dU = U_B - U_A; \tag{2.43}$$

2) при постоянном давлении (см. (2.15))

$$Q = \int_{A_1}^{B_1} dQ = \int_{A_1}^{B_1} dH = H_{B_1} - H_{A_1}. \tag{2.44}$$

Уравнения (2.43) и (2.44) являются основными уравнениями калориметрии.

ГЛАВА III

ПРИНЦИП ВОЗРАСТАНИЯ ЭНТРОПИИ

§ 1. ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ ПРОЦЕССЫ

Рассмотрим систему, претерпевающую изменение ABC. Это изменение называется *обратимым*, если возможно изменение CBA, в ходе которого:

а) переменные, характеризующие состояние системы, проходят тот же ряд значений, но в обратном порядке;

б) обмен системы с окружающей средой теплом, веществом и работой имеет обратный знак и происходит в обратном порядке. Так, например, если на пути ABC (рис. 3.1) система получает некоторое количество тепла Q, то на обратном пути CBA она должна отдавать такое же количество тепла. Важно помнить, что это должно оставаться справедливым независимо от того, насколько близко расположены друг к другу точки A, B, C.

Все изменения, не удовлетворяющие этим двум условиям, называются *необратимыми.*

Ни один из происходящих в природе процессов не является обратимым. Все процессы необратимы, хотя можно придумать реальные процессы, сколь угодно близкие к обратимым. Таким образом, обратимые процессы следует рассматривать как идеализированный предельный случай, к которому реальные процессы могут приближаться при соответствующих условиях.

Рассмотрим, например, наполненную водой широкую U-образную трубку, в которой первоначально уровень воды в одном из колен выше, чем в другом. Уровень воды в этом колене падает, проходит через положение равновесия, после этого уровень воды в другом колене поднимается почти до той же высоты; затем происходит обратный процесс. Если бы можно было свести трение и вязкость к нулю, то в пределе мы получили бы обратимое изменение.

В качестве второго примера рассмотрим *обратимую диссоциацию* газа. Водяной пар в закрытом сосуде при 1200° С диссоциирует, при этом устанавливается равновесие

$$H_2O \rightleftarrows H_2 + \frac{1}{2} O_2.$$

При этой температуре и заданном давлении мольная доля воды в смеси газов x_{H_2O} имеет вполне определенное значение. Этому равновесному состоянию отвечает точка A на рис. 3.2. Если немного повысить температуру и перейти в точку A', то система выйдет из равновесного состояния. Количество диссоциирующих молекул воды увеличится, и система будет

стремиться перейти в равновесное состояние, соответствующее точке на линии AB. Если, однако, температура постепенно повышается, то изменение состояния системы описывается линией $A'B'$, которая при соответствующем выборе скорости изменения температуры будет очень близка к AB. В точке B' прекратим повышение температуры и позволим системе перейти в равновесное состояние B. Из этой точки можно вернуть систему в точку A, понижая температуру и проводя систему через последо-

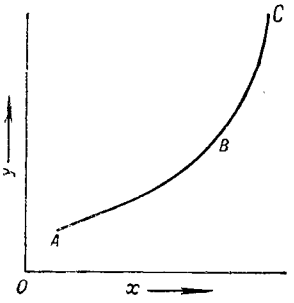


Рис. 3.1.

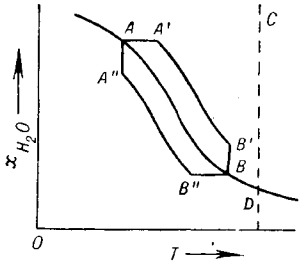


Рис. 3.2. Обратимая диссоциация воды.

вательность состояний, соответствующих линии $B''A''$. На пути $B''A''$ система не проходит через те же состояния, что на пути $A'B'$. Поэтому процесс $A'B'$ необратим. Однако при соответствующем контроле за изменениями температуры мы всегда можем поддерживать температуру сколь угодно близкой к равновесной, в то же время не позволяя ей принять точно равновесное значение, так как иначе реакция прекратится. Таким способом можно сделать $A'B'$ сколь угодно близким к AB. Поэтому AB можно рассматривать как идеализацию реального процесса. Мы говорим, что равновесное изменение есть такое обратимое изменение, к которому как угодно близко приближается реальный процесс при достаточно медленном его проведении. Равновесный процесс, следовательно, образуется последовательностью равновесных состояний системы. В химии равновесными процессами являются те немногие реакции, которые можно рассматривать как обратимые явления.

Как видно из приведенных примеров, все реальные явления необратимы. Об обратимых процессах можно говорить только как о гипотетических идеализированных процессах. Существует, однако, множество явлений, которые нельзя идеализировать таким образом. Важным достижением термодинамики за последнее время является ее распространение на процессы, необратимые по своей природе.

Мы рассмотрим лишь несколько примеров подобных явлений. Все реальные химические реакции и все изменения, происходящие с конечной скоростью, являются необратимыми. Рассмотрим, например, систему в состоянии, соответствующем точке C на рис. 3.2, и предположим, что температура системы поддерживается постоянной. Система будет проходить через состояния, изображаемые точками отрезка CD. Этот процесс нельзя провести в обратном порядке вдоль DC, так как в каждой точке этого отрезка скорость диссоциации молекул воды больше скорости их образования. Изменение $C \rightarrow D$ не может быть связано с каким-либо идеальным обратимым процессом.

К необратимым процессам относятся также выравнивание температур в системе, механическое трение, вязкое течение жидкостей, эффект Джоу-

ля и диффузия. Рассмотренная выше идеализация процесса требует исключения всех подобных явлений, что очень часто оказывается совершенно невыполнимым.

§ 2. ФОРМУЛИРОВКА ВТОРОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ: ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТРОПИИ И ВОЗРАСТАНИЕ ЭНТРОПИИ

Классическая формулировка второго закона[1] состоит в том, что для всех *обратимых* изменений в закрытой системе с однородной температурой T

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad \text{(обратимые изменения)}. \tag{3.1}$$

Этим соотношением вводится функция состояния S, называемая *энтропией системы*; оно же одновременно определяет абсолютную температуру[2] T. Состояние закрытой системы определяется переменными T, V, ξ так, что

$$S = S(T, V, \xi). \tag{3.2}$$

Для всех *необратимых* изменений в закрытой системе

$$dS > \frac{dQ}{T} \quad \text{(необратимые изменения)}. \tag{3.3}$$

Следуя Клаузиусу, можно ввести новую всегда положительную величину dQ', являющуюся разностью между TdS и dQ при необратимом изменении. Эта величина определяется соотношением

$$dS - \frac{dQ}{T} \equiv \frac{dQ'}{T} > 0 \quad \text{(необратимые изменения)}. \tag{3.4}$$

Сочетая (3.1) и (3.3), получим

$$dS = \frac{dQ}{T} + \frac{dQ'}{T},$$

$$\left.\begin{array}{l}\text{где } dQ' = 0 \text{ для обратимых изменений} \\ \text{и } dQ' > 0 \text{ для необратимых изменений}\end{array}\right\} \tag{3.5}$$

Клаузиус назвал dQ' *некомпенсированной теплотой*. В классической термодинамике эта величина имела чисто качественное значение. Она использовалась для определения обратимых изменений, при которых $dQ' = 0$; для неравновесных же состояний достаточно было написать $dQ' > 0$, не пытаясь точно вычислить ее значение.

Отметим, что хотя по историческим причинам мы и будем пользоваться термином «некомпенсированная теплота», это название все же не является вполне удачным. Теплота dQ есть определенное количество энергии, *которой система обменивается с внешним миром* и которая проходит через поверхность, отделяющую систему от ее окружения. Некомпенсированная же теплота dQ' возникает вследствие протекания необратимых процессов *внутри* самой системы.

Это различие между теплотой обмена с внешним миром и «теплотой», возникающей в системе, позволяет вскрыть физический смысл соотношения (3.5). Энтропия системы может изменяться вследствие *двух и только двух причин*: либо в результате переноса (транспорта) энтропии из внешней среды или во внешнюю среду через границы системы, либо в результате *возникновения энтропии* в самой системе.

[1] Более детальное обсуждение второго закона можно найти в книгах: Дюгем [15, 16], Планк [36], де Донде [5], H. Poincaré, Thermodynamique (Paris, 1908).

[2] Подробнее см.: М. А. Леонтович. Введение в термодинамику. М.— Л., Гостехиздат, 1952; И. П. Базаров. Термодинамика. М., Физматгиз, 1961. (*Прим. ред.*)

Обозначив эти два слагаемых через d_eS и d_iS, получим

$$dS = d_eS + d_iS. \tag{3.6}$$

Как мы видели, для закрытой системы

$$d_eS = \frac{dQ}{T}; \qquad d_iS = \frac{dQ'}{T}. \tag{3.7}$$

Таким образом, возникающая в системе энтропия равна некомпенсированной теплоте Клаузиуса, деленной на абсолютную температуру. Это и придает «некомпенсированной теплоте» физический смысл.

Согласно неравенству (3.4), возникновение энтропии всегда положительно, т. е. необратимые процессы могут лишь создавать энтропию, но не уничтожать ее. Заметим, что в *изолированной* системе

$$dS = d_iS > 0. \tag{3.8}$$

Это есть классическое утверждение о том, что энтропия изолированной системы возрастает со временем. Но для неизолированной системы поток энтропии dQ/T может быть как положительным, так и отрицательным, и энтропия системы может как возрастать, так и убывать. Обязательно положительным должно быть не изменение энтропии dS, а ее возникновение d_iS, обусловленное изменениями внутри системы.

В настоящей работе понятие о возникновении энтропии будет играть центральную роль. Применяемый нами метод не ограничивается качественными утверждениями о знаке величины возникновения энтропии, а основан на ее количественной оценке. Это позволит нам освободиться от ограничений, налагаемых классическим методом, в котором рассматриваются только обратимые процессы, и перейти к основанной на изучении реальных явлений термодинамике необратимых процессов.

§ 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Прежде чем продолжить дальнейшее рассмотрение вопроса о возрастании энтропии, необходимо ввести понятие о термодинамических потенциалах.

Используя (2.3) и (3.5), можно сочетать оба начала термодинамики, что дает для произвольного бесконечно малого необратимого изменения в закрытой системе

$$dU + pdV = TdS - dQ', \tag{3.9}$$

где $dQ' > 0$.

Выразим (3.9) в различных формах, соответствующих различным условиям эксперимента, при которых могут протекать физико-химические изменения. Для этого введем новые термодинамические функции, называемые *термодинамическими потенциалами.*

Уравнение (3.9) можно записать в виде

$$dU = TdS - pdV - dQ'. \tag{3.10}$$

Отсюда для всех необратимых процессов, протекающих при *постоянных* S и V:

$$dQ' = -dU > 0. \tag{3.11}$$

Следовательно, любое необратимое изменение при постоянных энтропии и объеме сопровождается *убыванием* внутренней энергии. Для процессов при постоянных S и V внутренняя энергия является как бы «указателем» необратимости. Если внутренняя энергия остается постоянной, систе-

ма не может претерпевать необратимых изменений; если же внутренняя энергия убывает, в системе должны протекать необратимые процессы. Внутренняя энергия называется термодинамическим потенциалом, сопряженным с физическими переменными S и V.

Можно ввести другие функции, играющие ту же роль для процессов, проводимых при других условиях.

Так, используя приведенное в гл. II (стр. 48) определение энтальпии

$$H = U + pV, \tag{3.12}$$

(3.10) можно записать в виде

$$dH = TdS + Vdp - dQ'. \tag{3.13}$$

Поэтому для любого необратимого процесса при постоянных S и p

$$dQ' = -dH > 0. \tag{3.14}$$

Следовательно, необратимое изменение *при постоянных энтропии и давлении* сопровождается *убыванием энтальпии*. Мы говорим, что энтальпия есть термодинамический потенциал, сопряженный с физическими переменными S и p.

Определим свободную энергию Гельмгольца (F) и свободную энергию Гиббса (G) соотношениями

$$F = U - TS; \tag{3.15}$$

$$G = U - TS + pV = H - TS. \tag{3.16}$$

Подстановка этих выражений в (3.10) дает

$$dF = -SdT - pdV - dQ'; \tag{3.17}$$

$$dG = -SdT + Vdp - dQ'. \tag{3.18}$$

Отсюда для необратимого изменения при постоянных T и V

$$dQ' = -dF > 0, \tag{3.19}$$

а при постоянных T и p

$$dQ' = -dG > 0. \tag{3.20}$$

Функции F и G являются термодинамическими потенциалами, сопряженными соответственно с переменными T, V и T, p. Они также указывают на наличие необратимых явлений в процессах, в которых соответствующие переменные поддерживаются постоянными.

Необходимо помнить, что необратимые изменения могут происходить и в условиях более общих, чем только что описанные. Мы уже видели (гл. I, § 9), что заданием значений двух физических переменных как функций времени можно описать любое изменение состояния.

Выбор термодинамического потенциала, который указывал бы на наличие необратимых изменений, и сама возможность использования такого потенциала вообще зависят от типа рассматриваемого изменения. В то же время определение необратимости через возникновение энтропии является совершенно общим — эта величина равна нулю при отсутствии необратимых процессов и положительна при их наличии.

§ 4. ВОЗРАСТАНИЕ ЭНТРОПИИ ПРИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЯХ В ОДНОРОДНЫХ СИСТЕМАХ

Перейдем непосредственно к вычислению возрастания энтропии. Мы рассмотрим здесь весьма важный специальный случай, когда механическое и термическое равновесие в системе уже установилось. Наличие механического равновесия исключает возможность возрастания энтропии за счет вязкого течения, а однородность температуры, необходимая для термического равновесия, делает невозможным возрастание энтропии за счет теплопередачи между двумя областями с различной температурой. Подобным же образом мы будем предполагать, что внутри каждой из фаз системы достигнуто диффузионное равновесие. Возрастание энтропии в системах такого рода связано лишь с химическими реакциями, с переносом вещества из одной фазы в другую или вообще с любым процессом, который может быть описан посредством координаты реакции ξ.

В дальнейшем [1] мы освободимся от этих ограничений и получим общее выражение для возрастания энтропии [2]. Рассматриваемый здесь случай достаточен для всех приложений к системам, в которых возрастание энтропии обусловлено только химическими реакциями и фазовыми изменениями и в которых температура, давление (отвлекаясь от влияния гравитационного поля) и состав в пределах каждой из фаз *однородны*.

Системы, которые мы рассматриваем, находятся, таким образом, в состоянии *частичного равновесия*. По отношению к некоторым переменным, например к температуре и давлению, равновесие уже установилось, и необратимость не связана с изменениями этих переменных. В то же время равновесие еще не достигнуто по отношению к распределению вещества между компонентами, способными к химическому взаимодействию, по отношению к распределению вещества между различными фазами системы и в общем случае по отношению к любым изменениям, которые можно охарактеризовать параметром ξ (см. гл. I, § 8).

Простым примером систем такого рода является смесь идеальных газов, способных к химическому взаимодействию, в которой имеет место максвелловское распределение молекул по скоростям, но концентрации не соответствуют химическому равновесию между компонентами.

Рассмотрим сначала систему, в которой возможно одно изменение, характеризуемое в любой момент времени величиной ξ. Пусть за время dt значение ξ изменилось на величину $d\xi$. Так как рассматриваемое изменение является единственным необратимым процессом в системе, то возрастание энтропии должно определяться только величиной $d\xi$. Поэтому можно записать

$$\boxed{\overline{dQ' = \mathbf{A}d\xi \geqslant 0.}} \tag{3.21}$$

Неравенство соответствует самопроизвольному протеканию реакции, равенство — равновесию. Этим фундаментальным соотношением, впервые сформулированным де Донде [3], вводится функция состояния $\mathbf{A}$, называемая *химическим сродством* реакции.

Пусть в качестве физических переменных выбраны T и p. Тогда, поскольку некомпенсированная теплота связана только с возрастанием химической переменной $d\xi$ и не зависит от происходящих одновременно изменений dp и dT, dQ' будет одним и тем же независимо от значений dp и dT в рассматриваемом изменении. Иначе говоря, нет необходимости ограничивать наше рассмотрение сродства условиями постоянства температуры или

[1] Имеется в виду не вышедший до сих пор III том «Курса термодинамики» Пригожина и Дефэя. (*Прим. ред.*)

[2] Ср. [37].

[3] Th. De Donder. Bull. Ac. Roy. Belg. (Cl. Sc.) (5), **7**, 197, 205, (1922).

давления. Вводимая соотношением (3.21) функция **A** не зависит от рода рассматриваемого процесса и определяется только состоянием системы в данный момент времени. В общем случае состояние системы можно охарактеризовать физическими переменными x и y (например, T, p или T, V), и

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}(x, y, \xi). \tag{3.22}$$

Отметим, что неравенство (3.21) применимо также и к открытым системам. Открытые системы в отличие от закрытых обмениваются с внешней средой и веществом и энергией. Для открытых систем поток энтропии d_eS наряду с членом dQ/T включает члены, связанные с переносом вещества. Выражение же для прироста энтропии за счет химических реакций внутри системы остается без изменений.

К неравенству де Донде (3.21) можно прийти также другим способом, который мы теперь и рассмотрим.

§ 5. ВОЗРАСТАНИЕ ЭНТРОПИИ И СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

Рассмотрим систему, состояние которой полностью определяется переменными T, p, ξ. В такой системе температура и давление должны быть однородными, в противном случае в число переменных, определяющих состояние системы, необходимо было бы включить не только величины T и p для какой-либо точки системы, но и их градиенты во всей системе.

Как мы уже видели, скорость реакции v можно рассматривать как функцию состояния (ср. (1.66)). Поэтому

$$\frac{d\xi}{dt} = \mathrm{v}(T, p, \xi). \tag{3.23}$$

Покажем теперь, что в рассматриваемой системе некомпенсированная теплота необходимо имеет форму (3.21) [1]. Подставляя (2.13) в (3.5) и дифференцируя по времени, получим

$$\frac{dQ'}{dt} = T\frac{dS}{dt} - \frac{dQ}{dt} = \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,\xi} - C_{p,\xi} \right]\frac{dT}{dt} +$$
$$+\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,\xi} - h_{T,\xi} \right]\frac{dp}{dt} + \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,p} - \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} \right]\frac{d\xi}{dt}, \tag{3.24}$$

где три коэффициента при dT/dt, dp/dt и $d\xi/dt$ являются функциями от T, p, ξ. Скорости изменения температуры dT/dt и давления dp/dt можно изменять произвольно, придавая им положительные или отрицательные значения (ср. гл. I, § 9). Из (3.24) следует, что в заданном состоянии системы, если коэффициенты при dT/dt и dp/dt отличны от нуля, устанавливая соответствующие значения dT/dt и dp/dt, можно придать величине dQ'/dt любое значение. В частности, dQ'/dt можно сделать и отрицательной, что противоречит второму началу. Следовательно, эти коэффициенты должны быть равны нулю, т. е.

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,\xi} - C_{p,\xi} = 0; \qquad T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,\xi} - h_{T,\xi} = 0. \tag{3.25}$$

Таким образом, (3.24) принимает такой же вид, что и (3.21). При этом

$$\boxed{-\mathbf{A} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} - T\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,p}} \tag{3.26}$$

[1] R. Defay. Bull. Ac. Roy. Belg. (Cl. Sc), **24**, 347, (1938).

Приведенный вывод уравнения де Донде позволяет одновременно получить важные формулы (3.25) и (3.26).

Если в качестве переменных выбрать T, V, ξ, то такие же рассуждения приводят к

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,\xi} - C_{V,\xi} = 0; \qquad T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\xi} - l_{T,\xi} = 0 \tag{3.27}$$

и

$$\boxed{-\mathbf{A} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} - T\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,V}.} \tag{3.28}$$

Позднее мы вернемся к рассмотрению физического смысла этих формул.

§ 6. ЗНАЧЕНИЕ ПОНЯТИЯ О ХИМИЧЕСКОМ СРОДСТВЕ РЕАКЦИИ

Согласно неравенству де Донде (3.21),

$$\boxed{\frac{dQ'}{dt} = \mathbf{A}\frac{d\xi}{dt} = \mathbf{A}\mathbf{v} \geqslant 0,} \tag{3.29}$$

откуда

$$\begin{aligned} &\mathbf{A} > 0, \quad \mathbf{v} \geqslant 0; \\ &\mathbf{A} < 0, \quad \mathbf{v} \leqslant 0; \\ &\mathbf{A} = 0, \quad \mathbf{v} = 0, \end{aligned}$$

поскольку $\mathbf{v} \neq 0$ и $\mathbf{A} = 0$ соответствует обратимому протеканию химической реакции с конечной скоростью, что невозможно (см. § 1).

Таким образом, сродство всегда *имеет тот же знак, что и скорость реакции, и при сродстве, равном нулю, скорость реакции также равна нулю, т. е. система находится в равновесии.*

Обратное утверждение, однако, несправедливо. Рассмотрим возможные значения $\mathbf{v}$.

Либо

$\mathbf{v} \neq 0$, откуда $dQ' > 0$ и $\mathbf{A}\mathbf{v} > 0$,

что удовлетворяется при

$$\mathbf{v} > 0, \ \mathbf{A} > 0$$

или

$$\mathbf{v} < 0, \ \mathbf{A} < 0$$

либо

$\mathbf{v} = 0$, откуда $dQ' = 0$ и $\mathbf{A}\mathbf{v} = 0$;

что удовлетворяется при

$\mathbf{v} = 0$ и $\mathbf{A} = 0$ *истинное равновесие*

или

$\mathbf{v} = 0$ и $\mathbf{A} \neq 0$ *ложное равновесие.*

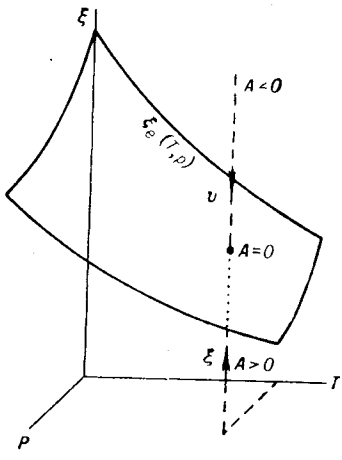


Рис. 3.3. Равновесная поверхность в координатах $T - p - \xi$.

Система находится в состоянии ложного равновесия, когда реакция в ней не протекает, хотя сродство реакции и отлично от нуля. Например, водород не взаимодействует с кислородом при обычной температуре, хотя сродство реакции велико, что можно показать, вводя в смесь катализатор или инициируя реакцию с помощью искры.

Отвлекаясь от случая ложного равновесия, мы видим, что

$$\mathbf{A} = 0 \tag{3.30}$$

является необходимым и достаточным условием равновесия химической реакции.

В координатах T, p, ξ условие равновесия $\mathbf{A}(T, p, \xi) = 0$ определяет для каждой пары значений T и p равновесное значение ξ:

$$\xi = \xi_e(T, p).$$

Равновесная поверхность $\mathbf{A}(T, p, \xi) = 0$ или $\xi = \xi_e(T, p)$ делит пространство T, p, ξ на две области, в одной из которых $\mathbf{A} > 0$, а в другой $\mathbf{A} < 0$ (см. рис. 3.3).

§ 7. ОДНОВРЕМЕННО ПРОТЕКАЮЩИЕ РЕАКЦИИ

Результаты предшествующих параграфов легко распространяются на случай, когда в системе одновременно протекает несколько химических реакций. Неравенство де Донде дает для некомпенсированной теплоты

$$dQ' = \sum_\rho A_\rho \, d\xi_\rho \geqslant 0, \tag{3.31}$$

где $\mathbf{A}_\rho$ по определению есть сродство ρ-ой реакции, а ξ_ρ — соответствующая степень полноты реакции, т. е. каждой реакции приписывается некоторое сродство. Как и прежде, если все $\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2, \ldots, \mathbf{A}_r$ равны нулю, то равны нулю также и скорости реакций $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \ldots, \mathbf{v}_r$, т. е. если сродство каждой из реакций равно нулю, то $dQ' = 0$, и в системе не могут протекать необратимые процессы. Разделив (3.31) на dt и определив скорость ρ-ой реакции как $d\xi_\rho / dt$ (ср. (1.53)), получим

$$\frac{dQ'}{dt} = \sum_\rho \mathbf{A}_\rho \mathbf{v}_\rho \geqslant 0. \tag{3.32}$$

Таким образом, скорость возрастания энтропии за счет химических реакций определяется суммой произведений скоростей химических реакций на соответствующее значение сродства. Такую же форму имеет и выражение для возрастания энтропии за счет других необратимых процессов. Так, в системе с неоднородной температурой скорость возрастания энтропии равна произведению плотности потока тепла на градиент температуры. Последняя величина в явлениях теплопроводности выполняет ту же роль, что и химическое сродство для химической реакции.

Отметим, что возрастание энтропии (3.32), которое должно быть положительным, является суммой изменений энтропии за счет различных одновременно протекающих реакций, причем эти отдельные изменения могут быть и положительными и отрицательными. Так, для системы, в которой протекают две реакции, может оказаться, что

$$\mathbf{A}_1\mathbf{v}_1 < 0 \quad \text{и} \quad \mathbf{A}_2\mathbf{v}_2 > 0 \tag{3.33}$$

при условии

$$\mathbf{A}_1\mathbf{v}_1 + \mathbf{A}_2\mathbf{v}_2 > 0. \tag{3.34}$$

Первую реакцию в подобных случаях называют *сопряженной*, а вторую — *сопрягающей*. Термодинамическое сопряжение позволяет сопряженной реакции протекать в направлении, обратном тому, которое предписывается ее сродством. Однако это возможно лишь тогда, когда существует другая, сопрягающая, реакция, протекающая с достаточной скоростью. С другой формой сопряжения необратимых процессов мы встречаемся при изучении явления термодиффузии, в котором диффузия играет роль, ана-

логичную роли сопряженной реакции, а теплопроводность соответствует сопрягающей реакции.

Термодинамическое сопряжение является важной особенностью биологических систем. Например, синтез мочевины в живом организме сопряжен с окислением глюкозы и других веществ в печени [1]. Схематично этот синтез можно представить следующим образом: $2NH_3 + CO_2 \rightarrow (NH_2)_2CO + H_2O$ (сопряженная реакция), $\frac{1}{6} C_6H_{12}O_6 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$ (сопрягающая реакция). Сродство этих реакций в стандартных условиях равно $A_1 = -11\,000$ *кал* и $A_2 = +115\,000$ *кал*.

Скорость сопряженной реакции не может превышать некоторый верхний предел, определяемый в соответствии с (3.34) выражением

$$v_1 \leqslant \frac{A_2 v_2}{A_1}. \tag{3.35}$$

Это неравенство полностью подтверждается всем имеющимся в настоящее время экспериментальным материалом (см. Ван Риссельберг, цит. выше).

Подчеркнем, что развитая здесь концепция относительно роли необратимых процессов совершенно отлична от соответствующей концепции классической термодинамики. В последней необратимые изменения появляются **только как нежелательные побочные эффекты**, которые снижают эффективность тепловых машин и которые необходимо стремиться исключить. В то же время представление о термодинамическом сопряжении позволяет предсказать такие результаты (например, для процессов разделения и синтеза), которые было бы совершенно невозможно получить, не рассматривая необратимые изменения.

Термодинамическое сопряжение, разумеется, не оказывает влияния на равновесие, поскольку в состоянии истинного равновесия скорости всех реакций равны нулю, и

$$A_1 = A_2 = \ldots = A_r = 0. \tag{3.36}$$

§ 8. СРАВНЕНИЕ С МЕТОДОМ ШОТТКИ, УЛИХА И ВАГНЕРА

Развиваемый в этой книге термодинамический метод в некоторых отношениях аналогичен методу Шоттки, Улиха и Вагнера [42]. Эти методы преследуют одну и ту же цель: развить последовательную термодинамическую трактовку химических реакций. Основной упор в них делается на химическое взаимодействие, в то время как в работе Гиббса бóльшее внимание уделяется компонентам системы и их химическим потенциалам. Оба метода имеют общую исходную точку — признание того существенного факта, что, за исключением *специального предельного случая* равновесных реакций, все химические реакции являются необратимыми явлениями. В обоих методах обсуждается, каким именно образом проявляется эта необратимость химических реакций.

Рассмотрим сначала точку зрения Шоттки и его сотрудников.

Сочетание обоих начал термодинамики (2.1), (3.1) и (3.3) дает

$$dW \geqslant dU - TdS, \tag{3.37}$$

где знак равенства относится к обратимым изменениям, знак неравенства — к необратимым. В частности, при изотермическом изменении (ср. (3.15))

$$dW \geqslant dF \text{ (изотермическое изменение)}. \tag{3.38}$$

[1] Подробное обсуждение см. в P. Van Rysselberghe. Bull. Ac. Roy. Belg. (Cl. Sc), **22**, 1330 (1936); **23**, 416 (1937).

Рассмотрим два бесконечно близких друг к другу состояния 1 и 2, через которые система проходит в некотором необратимом изотермическом процессе. Для работы, произведенной над системой в ходе этого элементарного изменения состояния, в соответствии с (3.38) получим

$$dW_{\text{необр}} > dF. \tag{3.39}$$

Шоттки и его сотрудники принимают, что между состояниями 1 и 2 всегда существует другой, обратимый путь перехода. При переходе от состояния 1 к состоянию 2 по этому пути

$$dW_{\text{обр}} = dF, \tag{3.40}$$

откуда

$$dW_{\text{необр}} > dW_{\text{обр}}. \tag{3.41}$$

Таким образом, необратимость характеризуется тем, что работа, произведенная над системой в реальном изменении, всегда больше работы, которую пришлось бы затратить при обратимом переходе из состояния 1 в состояние 2.

Можно сказать также, что работа, совершенная системой, всегда меньше работы, которую система совершила бы при обратимом переходе из состояния 1 в состояние 2. *Эта потеря работы и принимается в качестве меры необратимости процесса.*

Подсчитаем величину теряемой работы. Работа, затраченная в реальном (необратимом) процессе, равна (ср. (2.2))

$$dW_{\text{необр}} = -pdV. \tag{3.42}$$

В то же время обратимую работу при изотермическом изменении можно найти, подставив (3.21) в (3.17) при $dT = 0$:

$$dW_{\text{обр}} = dF = -pdV - \mathbf{A}d\xi. \tag{3.43}$$

Критерий необратимости (3.41), таким образом, приводит к неравенству

$$dW_{\text{необр}} - dW_{\text{обр}} = \mathbf{A}d\xi > 0. \tag{3.44}$$

Теряемая работа оказывается поэтому просто равной некомпенсированной теплоте, и мы снова приходим к основному неравенству де Донде. Итак, метод Шоттки, Улиха и Вагнера приводит к тем же самым результатам, что и используемый нами, однако их метод необходимо требует сопоставления каждого реального необратимого изменения с неким гипотетическим обратимым процессом.

В случае неизотермических изменений применение метода Шоттки наталкивается на трудности. В силу (3.37) обратимая работа, совершаемая при неизотермическом переходе между двумя состояниями, зависит от пути перехода и не может быть определена однозначно [1].

В то же время метод, основанный на принципе возрастания энтропии и используемый в настоящей работе, не зависит от каких-либо предположений о типе рассматриваемого необратимого процесса.

§ 9. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ВОЗРАСТАНИЯ ЭНТРОПИИ

Как уже было отмечено во введении, используемый нами подход является в основном феноменологическим. Поэтому мы не даем систематической интерпретации термодинамических функций в терминах статистической механики. В настоящее время имеются превосходные руководства

[1] Дальнейшее обсуждение этого вопроса см. в R. Defay and I. Prigogine. Bull. Ac. Roy. Belg (Cl. Sc), (5), 33, 222 (1947).

по статистической термодинамике [1], и здесь нам необходимо вспомнить лишь статистическое определение энтропии, которое будет часто использоваться в последующих главах.

Рассмотрим однокомпонентную систему, имеющую энергию U, объем V и содержащую N молекул. Если заданным значениям этих переменных соответствует $\Omega(V, U, N)$ различных квантовых состояний системы, то энтропия определяется соотношением

$$S = \mathrm{k} \ln \Omega(V, U, N), \tag{3.45}$$

где k — постоянная Больцмана (равная R/N, где R — газовая постоянная и N — число Авогадро).

В качестве примера применения этого определения рассмотрим систему, состоящую из двух частей одинакового объема. Молекулы, находящиеся в разных частях системы, будем считать различимыми; примем также, что взаимодействие между молекулами отсутствует. Подсчитаем вклад в энтропию, обусловленный различными возможными распределениями молекул между обеими частями системы. Допустим сначала, что в одной части содержится N^A молекул, а в другой $N^B = N - N^A$ молекул. Этому частному способу распределения молекул между двумя частями соответствует

$$\frac{N!}{N^A!N^B!} \tag{3.46}$$

квантовых состояний. Общее число состояний, соответствующих всем возможным способам распределения молекул между двумя частями системы, равно [2]

$$\Omega = \sum_{\substack{\text{по всем} \\ \text{возможным } N^A}} \frac{N!}{N^A!\,N^B!} = 2^N. \tag{3.47}$$

Таким образом, в этом случае энтропия определяется выражением

$$S = \mathrm{k}N \ln 2. \tag{4.48}$$

Отметим, что при исследовании макроскопических систем фактически нужно рассматривать лишь максимальный член суммы (3.47), который, как легко видеть, равен

$$\frac{N!}{\left[\left(\frac{N}{2}\right)!\right]^2} = \left(\frac{N}{e}\right)^N \Big/ \left(\frac{N}{2e}\right)^N = 2^N. \tag{3.49}$$

Здесь мы использовали приближенную формулу Стирлинга [3] для $N!$

$$N! = \left(\frac{N}{e}\right)^N.$$

---

[1] Образцовой работой такого рода является книга Фаулера и Гуггенгейма [20]. Превосходное введение в статистическую механику дано в книге G. S. Ruschbrook «Introduction to statistical mechanics. Oxford, 1949. (см. также М. А. Леонтович. Статистическая физика. Гостехиздат, 1944; В. Г. Левич. Курс теоретической физики, т. I. Физматгиз, 1962). (*Прим. ред.*)

[2] Это следует из биномиальной формулы Ньютона:

$$(1+x)^N = \sum_{N^A} \frac{N!}{N^A!\,N^B!} x^{N^B},$$

если положить $x = 1$.

[3] Ср. Майер и Майер [34], гл. IV; вопрос о возможности замены суммы ее максимальным членом подробно обсуждается Рашбруком в цитированной выше работе.

Максимальный член соответствует равновесному распределению, при котором $N^A = N^B = \frac{1}{2}N$.

Итак, мы рассчитали энтропию, соответствующую равновесному распределению [1]. Чтобы показать, как возрастание энтропии, сопровождающее переход от некоторого начального распределения к равновесному состоянию, можно выразить в форме соотношения (3.21), введем степень полноты перехода ξ, определяющую число молекул, перешедших из одной части системы в другую. Если сначала в этих подсистемах находилось N_0^A и N_0^B молекул, то в произвольный момент времени

$$N^A = N_0^A - \xi; \qquad N^B = N_0^B + \xi. \tag{3.50}$$

Энтропия, соответствующая заданному значению ξ, определяется как [2]

$$S(\xi) = \mathbf{k} \ln \Omega(U, V, N, \xi), \tag{3.51}$$

($\Omega(U, V, N, \xi)$ — число квантовых состояний, соответствующих заданным значениям V, U, N и заданному значению ξ). Получим

$$S(\xi) = \mathbf{k} \ln \frac{N!}{N^A! N^B!} = \mathbf{k} \ln \frac{N!}{(N_0^A + \xi)!(N_0^B + \xi)!}. \tag{3.52}$$

В изолированной системе, с которой мы здесь имеем дело, изменение энтропии должно быть равно возникновению энтропии $d_i S$. Дифференцируя (3.52) и используя приближение Стирлинга, находим

$$dS = d_i S = \mathbf{k} \ln \frac{N_0^A - \xi}{N_0^B + \xi} d\xi. \tag{3.53}$$

Это выражение имеет такую же форму, что и (3.21). Ему соответствует сродство (на моль), определяемое посредством

$$\mathbf{A} = \mathbf{R}T \ln \frac{N_0^A - \xi}{N_0^B + \xi}. \tag{3.54}$$

Легко убедиться, что в равновесии

$$\xi_e = \frac{N_0^A - N_0^B}{2} \tag{3.55}$$

и что при $\mathbf{A} > 0$ $\xi < \xi_e$, и соответственно при $\mathbf{A} < 0$ $\xi > \xi_e$.

Полное возрастание энтропии при переходе системы из начального состояния ξ в равновесное состояние ξ_e равно

$$S(\xi_e) - S(\xi) = \mathbf{k} \ln \frac{\left[\left(\frac{N}{2}\right)!\right]^2}{(N_0 - \xi)!(N_0 + \xi)!} \tag{3.56}$$

Итак, мы видим, что в рассмотренном элементарном и весьма схематизированном примере можно легко рассчитать возрастание энтропии, пользуясь представлениями статистической механики.

[1] Это утверждение неточно, так как (3.47) не является полным числом квантовых состояний системы. Фактически (3.48) определяет возрастание энтропии системы в результате перехода от состояния $N^A = N$, $N^B = 0$ к равновесному состоянию. Отметим, что равновесному распределению, строго говоря, соответствует вся сумма (3.47), а ее максимальный член — наиболее вероятному распределению (*Прим. ред.*)

[2] Ср. Гуггенгейм [26], гл. II.

ГЛАВА IV

ХИМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

В предыдущей главе было дано точное определение сродства химической реакции, основанное на понятии о возрастании энтропии. Важнейшее свойство сродства выражается неравенством

$$\mathbf{A}v \geqslant 0, \tag{4.1}$$

согласно которому сродство и скорость реакции в любой момент времени имеют одинаковый знак.

В этой главе мы рассмотрим связь сродства с другими термодинамическими величинами и выясним как зависит сродство от переменных, определяющих состояние системы.

§ 2. СРОДСТВО И ТЕПЛОТА РЕАКЦИИ

Соотношения (3.25), (3.26) для переменных T, p, ξ и соотношения (3.28), (3.29) для переменных T, V, ξ приводят к следующим выражениям для производных от энтропии:

$$\left.\begin{aligned}
&\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,\xi} = \frac{C_{p,\xi}}{T}; && \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,\xi} = \frac{C_{V,\xi}}{T};\\
&\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,\xi} = \frac{h_{T,\xi}}{T}; && \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\xi} = \frac{l_{T,\xi}}{T};\\
&\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \frac{\mathbf{A} + (\partial H/\partial \xi)_{T,p}}{T}; && \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,V} = \frac{\mathbf{A} + (\partial U/\partial \xi)_{T,V}}{T}.
\end{aligned}\right\} \tag{4.2}$$

Две последние формулы можно записать в виде (ср. (3.26), (3.28)):

$$-\mathbf{A} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} - T\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,p}; \qquad -\mathbf{A} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} - T\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,V}. \tag{4.3}$$

Эти соотношения связывают сродство с теплотами реакции $(\partial H / \partial \xi)_{T,\,p}$ и $(\partial U / \partial \xi)_{T,\,V}$. Они показывают, что при достаточно низких температурах теплота реакции становится равной сродству. Это имеет место при условии

$$\left|\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V}\right| \gg T\left|\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,V}\right|. \tag{4.4}$$

В этом случае сродство и теплота реакции имеют одинаковый знак, и экзотермические реакции ($\partial U / \partial \xi < 0$) протекают самопроизвольно.

Исходя из (4.2), (4.3) и учитывая

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T\, \partial \xi} = \frac{\partial^2 S}{\partial \xi\, \partial T}, \tag{4.5}$$

получим

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial C_{p,\xi}}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mathbf{A}}{T}\right)\right]_{p,\xi} + \frac{1}{T}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} - \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p}. \tag{4.6}$$

Согласно второму уравнению Кирхгофа (2.30),

$$\left(\frac{\partial C_{p,\xi}}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p}, \tag{4.7}$$

и (4.6) сводится к

$$\boxed{\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mathbf{A}}{T}\right)\right]_{p,\xi} = \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p}.} \tag{4.8}$$

Подобным же образом в переменных T, V, ξ

$$\boxed{\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mathbf{A}}{T}\right)\right]_{V,\xi} = \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V}.} \tag{4.9}$$

Значение уравнения (4.8) определяется тем, что оно позволяет рассчитать величину сродства при температуре T, если известно его значение при некоторой температуре T_0. Проинтегрировав (4.8) при постоянных p и ξ от T_0 до T, получим

$$\frac{\mathbf{A}(T,p,\xi)}{T} - \frac{\mathbf{A}(T_0,p,\xi)}{T} = \int_{T_0}^{T} \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} dT. \tag{4.10}$$

Как уже отмечалось (гл. II, § 5), удельные теплоемкости обычно можно выразить в виде ряда по степеням T. Поэтому, используя уравнение Кирхгофа (2.32), величину $[\partial H / \partial \xi)_{T,\,p}$ можно представить в виде

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} = h_{T_0,\,p} + \alpha_1 T + \alpha_2 T^2 + \alpha_3 T^3 + \ldots, \tag{4.11}$$

откуда

$$\int_{T_0}^{T} \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} dT = -\frac{h_{T_0,p}}{T} + \alpha_1 \ln T + \alpha_2 T + \frac{1}{2}\alpha_3 T^2 + \ldots + I, \tag{4.12}$$

где I — постоянная, равная

$$I = \frac{h_{T_0,p}}{T_0} - \alpha_1 \ln T_0 - \alpha_2 T_0 - \frac{1}{2}\alpha_3 T_0^2 - \ldots \tag{4.12'}$$

В табл. 7.3 на стр. 108 приведены значения $h_{T_0,\,p}$, $\alpha_1, \alpha_2, \ldots$ для некоторых важных реакций.

Теперь нам известно все, что необходимо для расчета $\mathbf{A}(T, p, \xi)$ по уравнению (4.10); этому уравнению можно придать удобный для расчета вид:

$$\mathbf{A} = -h_{T_0,p} + \alpha_1 T \ln T + \alpha_2 T^2 + \frac{1}{2}\alpha_3 T^3 + \ldots + \left[\frac{\mathbf{A}(T_0, p, \xi)}{T_0} + I\right] T. \tag{4.13}$$

В частности, если при температуре T_0 система находится в состоянии химического равновесия, то $\mathbf{A}(T_0, p, \xi) = 0$ и (4.13) упрощается до

$$\mathbf{A} = -h_{T_0,p} + \alpha_1 T \ln T + \alpha_2 T^2 + \frac{1}{2}\alpha_3 T^3 + \ldots + IT. \tag{4.14}$$

§ 3. СРОДСТВО КАК ФУНКЦИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ

Найдем теперь зависимость сродства от температуры в общем случае, вычислив для этого интеграл в (4.10).

Согласно уравнению Кирхгофа (2.32), можно записать (используя сокращенное обозначение $h_{T,p} = (\partial H / \partial \xi)_{T,p}$):

$$h_{T,p} = h_{T_0,p} + \int_{T_0}^{T} \sum_i \nu_i c_{p,i} dT, \tag{4.15}$$

откуда

$$\int_{T_0}^{T} \frac{h_{T,p}}{T^2} dT = \int_{T_0}^{T} \frac{h_{T_0,p}}{T^2} dT + \int_{T_0}^{T} \frac{dT}{T^2} \int_{T_0}^{T} \sum_i \nu_i c_{p,i}\, dT =$$

$$= -\frac{h_{T_0,p}}{T} + \frac{h_{T_0,p}}{T_0} + \int_{T_0}^{T} \frac{dT}{T^2} \int_{T_0}^{T} \sum_i \nu_i c_{p,i}\, dT, \tag{4.16}$$

что при подстановке в (4.10) дает

$$\frac{\mathbf{A}}{T} = \frac{\mathbf{A}_0}{T_0} - \frac{h_{T_0,p}}{T} + \frac{h_{T_0,p}}{T_0} + \sum_i \nu_i \int_{T_0}^{T} \frac{dT}{T^2} \int_{T_0}^{T} c_{p,i}\, dT. \tag{4.17}$$

Как видно, для расчета величины $\mathbf{A}$ при заданных значениях T, p и ξ необходимо знать:

а) сродство $\mathbf{A}_0$ при какой-либо одной температуре T_0 и заданных значениях p и ξ;

б) теплоту реакции при температуре T_0;

в) парциальные мольные теплоемкости компонентов как функции температуры в интервале температур от T_0 до T.

Таким образом, зная значение сродства при какой-либо одной температуре, можно найти значение этой величины при любой другой температуре, используя результаты только калориметрических измерений. Правую часть (4.17) можно записать и в несколько иных формах, которые часто также оказываются полезными.

При $T = T_0$, в соответствии с (4.3),

$$-\mathbf{A}_0 = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T_0,p} - T_0 \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T_0,p} \tag{4.18}$$

откуда

$$\frac{\mathbf{A}}{T} = -\frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T_0, p} + \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T_0, p} + \sum_i \nu_i \int_{T_0}^{T} \frac{dT}{T^2} \int_{T_0}^{T} c_{p, i}\, dT. \qquad (4.19)$$

Двойной интеграл в (4.17) и (4.19) посредством интегрирования по частям [1] можно преобразовать к виду

$$\int_{T_0}^{T} \frac{dT}{T^2} \int_{T_0}^{T} c_{p, i}\, dT = \frac{1}{T} \int_{T_0}^{T} dT \int_{T_0}^{T} \frac{c_{p, i}}{T}\, dT = \int_{T_0}^{T} \frac{c_{p, i}}{T}\, dT - \frac{1}{T} \int_{T_0}^{T} c_{p, i}\, dT. \qquad (4.20)$$

Поэтому (4.19) можно выразить в двух эквивалентных формах:

$$\mathbf{A} = -\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T_0, p} + T\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T_0, p} + \sum \nu_i \int_{T_0}^{T} dT \int_{T_0}^{T} \frac{c_{p, i}}{T}\, dT \qquad (4.21)$$

и

$$\mathbf{A} = -\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T_0, p} + T\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T_0, p} + \sum \nu_i \left[T \int_{T_0}^{T} \frac{c_{p, i}}{T}\, dT - \int_{T_0}^{T} c_{p, i}\, dT \right]. \qquad (4.22)$$

При достаточно высоких температурах теплоемкости можно представить степенным рядом по T, но при низких температурах они являются более сложными функциями температуры, которые мы подробно рассмотрим в гл. X, § 3 и гл. XII, § 5.

Величины

$$c_{p, i}; \qquad \int_{T_0}^{T} c_{p, i}\, dT; \qquad \int_{T_0}^{T} \frac{c_{p, i}}{T}\, dT$$

для каждого компонента, принимающего участие в реакции, можно найти с помощью таблиц теплоемкости.

§ 4. СРОДСТВО И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Формула (3.21) для некомпенсированной теплоты при подстановке в (3.10), (3.13), (3.17) и (3.18) приводит к

$$\boxed{\begin{aligned} dU &= TdS - pdV - \mathbf{A}d\xi; && (4.23)\\ dH &= TdS + Vdp - \mathbf{A}d\xi; && (4.24)\\ dF &= -SdT - pdV - \mathbf{A}d\xi; && (4.25)\\ dG &= -SdT + Vdp - \mathbf{A}d\xi. && (4.26) \end{aligned}}$$

[1] Интегрирование по частям основано на применении формулы

$$\int u\, dv = uv - \int v\, du. \qquad (а)$$

Чтобы показать, что

$$\int dT \int \frac{c_{p, i}}{T}\, dT = T \int \frac{c_{p, i}}{T}\, dT - \int c_{p, i}\, dT, \qquad (б)$$

обозначим

$$u = \int \frac{c_{p, i}}{T}\, dT, \qquad v = T$$

и используем формулу (а).

Термодинамические функции состояния

$$\left.\begin{aligned} U &= U(S, V, \xi);\\ H &= H(S, p, \xi);\\ F &= F(T, V, \xi);\\ G &= G(T, p, \xi) \end{aligned}\right\} \qquad (4.27)$$

называются *термодинамическими потенциалами, сопряженными с физическими переменными S, V; S, p; T, V* и *T, p* соответственно (см. гл. III, § 3).

Сравним теперь (4.23) ... (4.26) с соответствующими полными дифференциалами, например с выражением для dU:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,\xi} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,\xi} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{S,V} d\xi. \qquad (4.28)$$

Сравнивая коэффициенты, получим

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,\xi} &= T;\\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,\xi} &= -p;\\ \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{S,V} &= -\mathbf{A}; \end{aligned}\right\} \qquad \left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,\xi} &= T;\\ \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,\xi} &= V;\\ \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{S,p} &= -\mathbf{A}; \end{aligned}\right\} \qquad (4.29)$$

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,\xi} &= -S;\\ \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,\xi} &= -p;\\ \left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{T,V} &= -\mathbf{A}; \end{aligned}\right\} \qquad \left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,\xi} &= -S;\\ \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,\xi} &= V;\\ \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} &= -\mathbf{A}. \end{aligned}\right\}$$

Отметим, что частная производная термодинамического потенциала по *экстенсивной термической переменной S* дает *интенсивную термическую переменную T*; напротив, частная производная термодинамического потенциала по *интенсивной термической переменной* дает *S с обратным знаком*. Такая же закономерность имеет место для пары *механических переменных p* и *V* и для пары *химических переменных A* и ξ.

В группах уравнений (4.29) особо отметим следующие уравнения, связывающие сродство с термодинамическими потенциалами:

$$\mathbf{A} = -\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{S,V} = -\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{S,p} = -\left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}. \qquad (4.30)$$

Подобным же образом, положив

$$u = \int c_{p,i}\,dT, \qquad v = -\frac{1}{T},$$

найдем

$$\int \frac{dT}{T^2} \int c_{p,i}\,dT = -\frac{1}{T} \int c_{p,i}\,dT + \int \frac{c_{p,i}}{T}\,dT. \qquad (в)$$

Уравнения (*б*) и (*в*) соединены в (4.20).

Из (4.29) следует, что, если известен *один из термодинамических потенциалов как функция соответствующих ему переменных, то все остальные термодинамические переменные можно выразить как функции этого потенциала*[1].

Предположим, например, что потенциал G известен как функция T, p, ξ. Тогда

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,\xi}; \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,\xi}; \quad \mathbf{A} = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} \tag{4.31}$$

и

$$H = G + TS = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,\xi};$$

$$F = G - pV = G - p\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,\xi};$$

$$U = G + TS - pV = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,\xi} - p\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,\xi}.$$

Отметим, в частности, соотношение между G и энтальпией H. При помощи простых преобразований это соотношение можно записать в виде

$$\left[\frac{\partial (G/T)}{\partial T}\right]_{p,\xi} = -\frac{H}{T^2}. \tag{4.32}$$

Подобным же образом можно получить соотношение между свободной энергией F и внутренней энергией U:

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,\xi} \tag{4.33}$$

или

$$\left[\frac{\partial (F/T)}{\partial T}\right]_{V,\xi} = -\frac{U}{T^2}. \tag{4.34}$$

(4.32), (4.33) и (4.34) известны как *уравнения Гиббса — Гельмгольца*. Отметим, что они имеют такую же форму, как и соотношения (4.8) и (4.9), связывающие сродство с теплотой реакции.

Получим теперь, исходя из (4.29), еще один ряд важных соотношений. Так как, например,

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S},$$

то из первых двух уравнений (4.29) следует

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,\xi} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,\xi}. \tag{4.35}$$

---

[1] Это утверждение не вполне точно. Все остальные термодинамические переменные можно выразить через этот термодинамический потенциал, соответствующие ему переменные и его производные по этим переменным. (*Прим. ред.*)

Поступая таким же образом, из четырех групп уравнений (4.29) получим четыре новые группы:

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,\xi} &= -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,\xi};\\ \left(\frac{\partial T}{\partial \xi}\right)_{S,V} &= -\left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial S}\right)_{V,\xi};\\ \left(\frac{\partial p}{\partial \xi}\right)_{S,V} &= \left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial V}\right)_{S,\xi};\end{aligned}\right\} \quad (4.36) \qquad \left.\begin{aligned}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,\xi} &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{p,\xi};\\ \left(\frac{\partial T}{\partial \xi}\right)_{S,p} &= \left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial S}\right)_{p,\xi};\\ \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{S,p} &= -\left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial p}\right)_{S,\xi};\end{aligned}\right\} \quad (4.37)$$

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\xi} &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,\xi};\\ \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,V} &= \left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial T}\right)_{V,\xi};\\ \left(\frac{\partial p}{\partial \xi}\right)_{T,V} &= \left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial V}\right)_{T,\xi}.\end{aligned}\right\} \quad (4.38) \qquad \left.\begin{aligned}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,\xi} &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,\xi};\\ \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,p} &= \left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial T}\right)_{p,\xi};\\ \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p} &= -\left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial p}\right)_{T,\xi}.\end{aligned}\right\} \quad (4.39)$$

Особо отметим соотношения, определяющие частные производные химического сродства. Те из них, в которых термической переменной является T, приведены ниже:

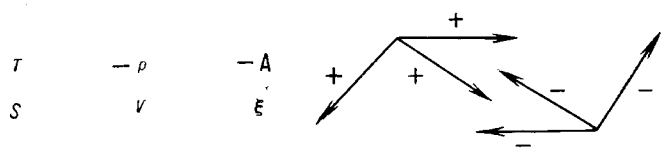
$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial T}\right)_{V,\xi} &= \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,V};\\ \left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial V}\right)_{T,\xi} &= \left(\frac{\partial p}{\partial \xi}\right)_{T,V};\end{aligned}\right\} \qquad \left.\begin{aligned}\left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial T}\right)_{p,\xi} &= \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,p};\\ \left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial p}\right)_{T,\xi} &= -\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p}.\end{aligned}\right\} \quad (4.40)$$

Без учета знаков общую структуру уравнений (4.36)—(4.39) можно охарактеризовать следующим образом:

частная производная *термической переменной* (T или S) по одной из *механических переменных* (p или V) равна частной производной от *сопряженной механической переменной* (V или p) *по другой термической переменной* (S или T). Аналогичные утверждения справедливы и для других пар переменных, т. е. для (T, S) и ($\mathbf{A}$, ξ), (p, V) и ($\mathbf{A}$, ξ).

Знаки перед производными легко определить, если записать переменные в две строки так, чтобы интенсивные переменные находились в верхней строке, экстенсивные — в нижней, а сопряженные пары переменных составляли столбцы. Знаки при интенсивных переменных должны совпадать со знаками соответствующих членов в фундаментальном уравнении (4.23) для внутренней энергии.

Знаки, приписываемые производным, определяются с помощью векторной диаграммы, помещенной в правой части схемы. Так, например, про-



изводную $\partial T / \partial V$ нужно взять с положительным знаком, а $\partial V / \partial S$ — с отрицательным[1].

Каждое уравнение, полученное при использовании двух пар переменных, справедливо для постоянных значений любой из переменных третьей пары. Например, уравнение

$$-\left[\frac{\partial(-\mathbf{A})}{\partial(-p)}\right]_{\xi}=\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{p}$$

применимо как при постоянной S, так и при постоянной T:

$$-\left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial p}\right)_{S,\xi}=\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{S,p} \quad \text{и} \quad -\left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial p}\right)_{T,\xi}=\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p}.$$

Всего для этих трех пар переменных получается двадцать четыре уравнения. Описанную схему легко распространить и на те случаи, когда фундаментальное уравнение (4.23) содержит другие члены, соответствующие, например, вкладу поверхностной энергии в общую энергию.

Полученные формулы имеют многочисленные применения. Например, как уже было показано (см. (4.2)),

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\xi}=\frac{l_{T,\xi}}{T}; \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,\xi}=\frac{h_{T,\xi}}{T},$$

откуда, применяя первые из уравнений (4.38) и (4.39), получаем:

$$l_{T,\xi}=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,\xi}; \tag{4.41}$$

$$h_{T,\xi}=-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,\xi}. \tag{4.42}$$

Это дает косвенный метод измерения двух калорических коэффициентов.

Далее (см. (2.22))

$$C_{p,\xi}-C_{V,\xi}=l_{T,\xi}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,\xi}, \tag{4.43}$$

откуда, используя (4.41), получим

$$C_{p,\xi}-C_{V,\xi}=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,\xi}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,\xi}, \tag{4.44}$$

и, в частности, для чистого вещества

$$C_p-C_V=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p}. \tag{4.45}$$

Если к реальному газу уже нельзя применить уравнение Майера (2.26) для идеального газа

$$C_p-C_V=n\mathbf{R},$$

то величину C_p-C_V можно рассчитать по изотермам газа, используя (4.45). Уравнение (4.45) мы будем использовать также при изучении теплоемкостей жидкостей и твердых тел (см. гл. XII, § 1).

Последние две формулы (4.40) полезны тем, что они определяют изменение сродства реакции при изменениях температуры и давления. Первую

[1] Определенные таким образом знаки не совпадают со знаком самих производных. (*Прим. ред.*)

из этих формул, дифференцируя по ξ таким же образом, как в (2.31), можно записать в виде

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{p,\xi} = \sum_i \nu_i s_i = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,p}, \qquad (4.46)$$

где s_i — парциальная мольная энтропия i-го компонента, определяемая соотношением

$$s_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,p}. \qquad (4.47)$$

Вторую формулу можно представить в виде

$$\left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_{T,\xi} = -\sum_i \nu_i v_i = -\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p}, \qquad (4.48)$$

где $(\partial V/\partial \xi)_{T,p}$ (или $v_{T,p}$) есть изменение объема системы в результате протекания реакции при постоянных T и p. Как видно, *если в результате протекания реакции при постоянных давлении и температуре объем системы увеличивается, то повышение давления приводит к уменьшению сродства реакции.*

Пример[1]. Из (4.48) следует, что заметное изменение сродства реакции с давлением возможно только в том случае, когда протекание реакции при постоянных T и p сопровождается значительным изменением объема. Это имеет место в случае газовых реакций, подобных

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3,$$

при протекании которых происходит изменение общего числа молекул.

Для приведенной реакции $(\partial V/\partial \xi)_{T,p} < 0$, и сродство реакции возрастает с увеличением давления. В то же время для реакций в конденсированных фазах этот эффект обычно очень мал. Например, сродство аллотропного превращения

$$C\ (\text{графит}) \rightarrow C\ (\text{алмаз})$$

при обычных температурах и давлениях отрицательно (—685 *кал/г·атом*), что обусловливает невозможность этого перехода при обычных условиях. Однако поскольку абсолютная величина сродства мала, а реакция сопровождается уменьшением объема, то при достаточном увеличении давления знак сродства можно изменить на обратный. Кроме того, повышая температуру приблизительно до 2000° С, можно надеяться повысить скорость реакции до приемлемого значения.

Мольные объемы графита и алмаза соответственно равны 5,33 и 3,42 *см*^{3}, т. е.

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p} = -1{,}91\ см^3.$$

Эта величина в первом приближении не зависит от p, так что для изменения сродства с давлением получаем

$$A - A_0 = 1{,}91(p - p_0).$$

Если сродство выражать в калориях, а давление в атмосферах, то формула принимает вид

$$A - A_0 = 0{,}0242 \cdot 1{,}91(p - p_0).$$

Найдено, что при 2000° С и $p = 1$ *атм* сродство реакции равно 2000 *кал/г·атом*. Следовательно, при этой температуре для достижения равновесия ($A = 0$) между двумя аллотропными модификациями углерода необходимо давление

$$p - p_0 = \frac{2000}{0{,}0242 \cdot 1{,}91} \approx 40\,000\ атм.$$

Фактически Бриджмен[2] не нашел каких-либо признаков аллотропного превращения даже при 45000 *атм*.

Таким образом, влияние давления на сродство слишком мало, чтобы явиться основой промышленного процесса синтеза алмазов[3].

[1] Ср. Улих [46], стр. 127.

[2] P. W. Bridgman. J. Chem. Phys., **15**, 92 (1947).

[3] Как известно, промышленный синтез алмаза из графита при высоких давлениях в настоящее время успешно осуществляется. (*Прим ред.*)

Примечание. Формулы, полученные в настоящей главе, можно применять также и в том случае, когда в системе не протекают химические реакции. Тогда

$$dQ' = \mathbf{A}d\xi = 0,$$

и соотношения (4.23) — (4.26) принимают вид

$$\left.\begin{aligned} dU &= TdS - pdV; \\ dH &= TdS + Vdp; \\ dF &= -SdT - pdV; \\ dG &= -SdT + Vdp. \end{aligned}\right\} \tag{4.49}$$

Состояние системы при этом полностью определяется двумя физическими переменными, например S и V. Из (4.49) можно получить уравнения, являющиеся частными случаями соотношений этого параграфа.

§ 5. ОДНОВРЕМЕННО ПРОТЕКАЮЩИЕ РЕАКЦИИ

Распространим теперь результаты предыдущих параграфов на случай, когда в системе может одновременно протекать несколько реакций. Используя для некомпенсированной теплоты выражение (3.31) и применяя (3.10), получим

$$dU = TdS - pdV - \sum_{\rho} \mathbf{A}_\rho \, d\xi_\rho. \tag{4.50}$$

Следовательно,

$$\mathbf{A}_\rho = -\left(\frac{\partial U}{\partial \xi_\rho}\right)_{S,\,V}, \tag{4.51}$$

причем, поскольку dU является полным дифференциалом, к соотношениям (4.36) необходимо добавить соотношения

$$\left(\frac{\partial \mathbf{A}_\rho}{\partial \xi_{\rho'}}\right)_{S,\,V} = \left(\frac{\partial \mathbf{A}_{\rho'}}{\partial \xi_\rho}\right)_{S,\,V} \qquad (\rho, \rho' = 1, 2, \ldots, r). \tag{4.52}$$

Аналогичным образом получаем

$$\mathbf{A}_\rho = -\left(\frac{\partial H}{\partial \xi_\rho}\right)_{S,\,p} = -\left(\frac{\partial F}{\partial \xi_\rho}\right)_{T,\,V} = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi_\rho}\right)_{T,\,p}. \tag{4.53}$$

Непосредственно распространяются на рассматриваемый здесь более общий случай и другие формулы. В частности, отметим, что (4.3) можно теперь записать как

$$-\mathbf{A}_\rho = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi_\rho}\right)_{T,\,p} - T\left(\frac{\partial S}{\partial \xi_\rho}\right)_{T,\,p}, \tag{4.54}$$

где $(\partial H / \partial \xi_\rho)_{T,\,p}$ — тепловой эффект ρ-й реакции при постоянных T и p (ср. (2.36)).

Формула (4.8) обращается в

$$\left[\frac{\partial\left(\dfrac{\mathbf{A}_\rho}{T}\right)}{\partial T}\right]_{p,\,\xi} = \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial H}{\partial \xi_\rho}\right)_{T,\,p}. \tag{4.55}$$

Индекс ξ в левой части (4.55) означает, что при дифференцировании $\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_r$ должны поддерживаться постоянными.

Наконец, вводя изменение объема, сопровождающее ρ-ю реакцию при постоянных T и p (см. (4.48)), получим

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \xi_\rho}\right)_{T,\,p} = \sum_i \nu_{i,\,\rho} v_i \tag{4.56}$$

и

$$\left(\frac{\partial \mathbf{A}_\rho}{\partial p}\right)_{T,\,\xi} = -\left(\frac{\partial V}{\partial \xi_\rho}\right)_{T,\,p}. \tag{4.57}$$

Это соотношение определяет влияние давления на сродство ρ-й реакции.

§ 6. ПОЛНЫЙ ДИФФЕРЕНЦИАЛ СРОДСТВА

Полный дифференциал $\mathbf{A}/T$ в переменных T, p, ξ в соответствии с (4.8) и (4.48) равен

$$\boxed{d\left(\frac{\mathbf{A}}{T}\right) = \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,\,p} dT - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,\,p} dp + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \xi}\right)_{T,\,p} d\xi.} \tag{4.58}$$

Отметим попутно, что из (4.30) следует

$$\left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \xi}\right)_{T,\,p} = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{T,\,p} = a_{T,\,p}. \tag{4.59}$$

Уравнению (4.58) можно также придать вид

$$d\mathbf{A} = \frac{\mathbf{A} + h_{T,\,p}}{T} dT - v_{T,\,p}\, dp + a_{T,\,p}\, d\xi, \tag{4.60}$$

где использованы сокращенные обозначения для производных по ξ (см. список обозначений на стр. 20).

Во многих последующих применениях этой формулы (см. гл. XIX) будет полезно рассматривать $\mathbf{A}$ как *независимую* переменную, а ξ как функцию от T, p, $\mathbf{A}$. Предположив, что $a_{T,\,p} \neq 0$, (4.60) можно записать в виде

$$d\xi = -\frac{\mathbf{A} + h_{T,\,p}}{a_{T,\,p}\,T} dT + \frac{v_{T,\,p}}{a_{T,\,p}} dp + \frac{1}{a_{T,\,p}} d\mathbf{A}. \tag{4.61}$$

Это уравнение определяет полный дифференциал ξ в переменных $T, p, \mathbf{A}$ и сразу же приводит к уравнениям

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_{p,\,\mathbf{A}} = -\frac{\mathbf{A} + h_{T,\,p}}{a_{T,\,p}T}; \quad \left(\frac{\partial \xi}{\partial p}\right)_{T,\,\mathbf{A}} = \frac{v_{T,\,p}}{a_{T,\,p}}; \quad \left(\frac{\partial \xi}{\partial \mathbf{A}}\right)_{T,\,p} = \frac{1}{a_{T,\,p}}. \tag{4.62}$$

Аналогичные формулы можно получить, используя в качестве переменной V вместо p. Введем обозначения

$$p_{T,\,V} = \left(\frac{\partial p}{\partial \xi}\right)_{T,\,V}; \quad a_{T,\,V} = \left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \xi}\right)_{T,\,V} = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \xi^2}\right)_{T,\,V}. \tag{4.63}$$

Используя (4.9) и последнее из уравнений (4.38), получим

$$d\left(\frac{\mathbf{A}}{T}\right) = \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,\,V} dT + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial \xi}\right)_{T,\,V} dV + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \xi}\right)_{T,\,V} d\xi =$$

$$= \frac{u_{T,\,V}}{T^2} dT + \frac{p_{T,\,V}}{T} dV + \frac{a_{T,\,V}}{T} d\xi. \tag{4.64}$$

Отсюда можно найти полный дифференциал ξ в переменных T, V, $\mathbf{A}$:

$$d\xi = -\frac{\mathbf{A} + u_{T,V}}{a_{T,V}T}dT - \frac{p_{T,V}}{a_{T,V}}dV + \frac{1}{a_{T,V}}d\mathbf{A}. \tag{4.65}$$

Установим теперь связь между $a_{T,p}$ и $a_{T,V}$. Тождество

$$\left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \xi}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \xi}\right)_{T,p} + \left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial p}\right)_{T,\xi}\left(\frac{\partial p}{\partial \xi}\right)_{T,V} \tag{4.66}$$

доказывается точно так же, как и (2.21). Используя последнее из уравнений (4.40), получим

$$\left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \xi}\right)_{T,p} - \left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \xi}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p}\left(\frac{\partial p}{\partial \xi}\right)_{T,V} \tag{4.67}$$

или

$$a_{T,p} - a_{T,V} = v_{T,p}p_{T,V}. \tag{4.67'}$$

Используя тождество

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,V} = 0 = \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p} + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,\xi}\left(\frac{\partial p}{\partial \xi}\right)_{T,V} \tag{4.68}$$

или

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial p}{\partial \xi}\right)_{T,V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,\xi}, \tag{4.69}$$

уравнению (4.67) можно придать другую форму. Исключая $(\partial p/\partial \xi)_{T,V}$ из (4.67), получим

$$\left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \xi}\right)_{T,p} - \left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \xi}\right)_{T,V} = -\frac{(\partial V/\partial \xi)^2_{T,p}}{(\partial V/\partial p)_{T,\xi}} \tag{4.70}$$

или

$$a_{T,p} - a_{T,V} = -v^2_{T,p}/(\partial V/\partial p)_{T,\xi}. \tag{4.70'}$$

Это уравнение имеет важное значение при рассмотрении устойчивости химического равновесия (см. гл. XV).

Все полученные уравнения легко распространяются на случай нескольких реакций. Так, поскольку

$$\left(\frac{\partial \mathbf{A}_\rho}{\partial \xi_{\rho'}}\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi_\rho \partial \xi_{\rho'}}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \mathbf{A}_{\rho'}}{\partial \xi_\rho}\right)_{T,p}, \tag{4.71}$$

вместо (4.58) при этом получим

$$d\left(\frac{\mathbf{A}_\rho}{T}\right) = \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial H}{\partial \xi_\rho}\right)_{T,p}dT - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial V}{\partial \xi_\rho}\right)_{T,p}dp + \frac{1}{T}\sum_{\rho'}\left(\frac{\partial \mathbf{A}_\rho}{\partial \xi_{\rho'}}\right)_{T,p}d\xi_{\rho'}. \tag{4.72}$$

Эти соотношения также будут необходимы при исследовании устойчивости химического равновесия в гл. XV.

ГЛАВА V

СРЕДНИЕ ЗНАЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СРОДСТВА

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Как было показано, сродство реакции в любой момент времени является функцией состояния системы и не зависит от условий, при которых протекает процесс изменения состояния.

Однако если рассматривать не мгновенное значение сродства, а его среднее значение в ходе протекания реакции, то это среднее значение уже будет зависеть от условий проведения реакции, т. е., например, от того, протекает ли реакция при постоянных T и p или при постоянных T и V. В этой книге мы будем пользоваться мгновенными значениями сродства. Тем не менее, чтобы показать связь между используемыми здесь методами и методами, введенными Льюисом и Рендаллом, мы выразим здесь средние значения теплоты реакции и её сродства через термодинамические функции U, H, F и G.

§ 2. СРЕДНИЕ ЗНАЧЕНИЯ ТЕПЛОТЫ РЕАКЦИИ

Рассмотрим некоторый процесс перехода системы из состояния α в состояние β. Мы уже знаем (ср. гл. I, § 9), что при этом все переменные оказываются функциями времени. В качестве независимой переменной вместо времени с равным основанием можно выбрать степень полноты реакции ξ. Иными словами, если заданы условия, при которых протекает реакция, все переменные, определяющие состояние системы, оказываются определенными функциями параметра ξ.

Введем обозначение

$$q(\xi) = \frac{dQ}{d\xi}. \tag{5.1}$$

Функция $q(\xi)$ называется теплотой реакции в рассматриваемом физико-химическом процессе. Теплота, поглощаемая при протекании процесса $\alpha\beta$, равна

$$Q_{\alpha\beta} = \int_{\xi_\alpha}^{\xi_\beta} q(\xi)\, d\xi, \tag{5.2}$$

и *среднюю теплоту реакции* на пути $\alpha\beta$ можно определить как

$$\bar{q}_{\alpha\beta} = \frac{Q_{\alpha\beta}}{\xi_\beta - \xi_\alpha}, \tag{5.3}$$

или

$$\bar{q}_{\alpha\beta} = \frac{1}{\xi_\beta - \xi_\alpha} \int_{\xi_\alpha}^{\xi_\beta} q(\xi)\, d\xi. \tag{5.4}$$

Если процесс αβ соответствует протеканию одного эквивалента реакции, т. е.

$$\xi_\beta - \xi_\alpha = 1,$$

то уравнение (5.4) приобретает вид

$$Q_{\alpha\beta} = \bar{q}_{\alpha\beta}. \tag{5.5}$$

Частные случаи

а. Для реакции, протекающей при постоянных T и V, как уже было показано ранее (см. (2.7) и (2.8)),

$$(dQ)_{T,\,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,\,V} d\xi. \tag{5.6}$$

Интегрируя это уравнение от $\xi = 0$ до $\xi = 1$, получим

$$Q_{T,\,V} = \int_0^1 \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,\,V} d\xi = (U_1 - U_0)_{T,\,V} = (\Delta U)_{T,\,V}, \tag{5.7}$$

где U_1 и U_0 — значения внутренней энергии при $\xi = 1$ и $\xi = 0$.

Итак,

$$\bar{q}_{T,\,V} = (\Delta U)_{T,\,V}. \tag{5.8}$$

Средняя теплота реакции, протекающей при постоянных T и V, равна приращению внутренней энергии в процессе реакции.

б. Для реакции, протекающей при постоянных T и p, таким же способом можно показать, что

$$\bar{q}_{T,\,p} = (\Delta H)_{T,\,p}, \tag{5.9}$$

т. е. при постоянных T и p средняя теплота реакции равна возрастанию энтальпии в процессе реакции.

§ 3. СРЕДНИЕ ЗНАЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СРОДСТВА

В соответствии с основным неравенством (3.21)

$$dQ' = \mathbf{A}\, d\xi \geqslant 0$$

для процесса αβ можно записать

$$Q'_{\alpha\beta} = \int_{\xi_\alpha}^{\xi_\beta} \mathbf{A}(\xi)\, d\xi > 0. \tag{5.10}$$

Среднее сродство на пути αβ определяется соотношением

$$\bar{\mathbf{A}}_{\alpha\beta} = \frac{1}{\xi_\beta - \xi_\alpha} \int_{\xi_\alpha}^{\xi_\beta} \mathbf{A}(\xi)\, d\xi. \tag{5.11}$$

Итак,

$$Q'_{\alpha\beta} = \bar{\mathbf{A}}_{\alpha\beta}(\xi_\beta - \xi_\alpha) > 0. \tag{5.12}$$

Если процесс $\alpha\beta$ соответствует протеканию одного эквивалента реакции ($\xi_\beta - \xi_\alpha = 1$), то

$$Q'_{\alpha\beta} = \overline{\mathbf{A}}_{\alpha\beta} > 0. \tag{5.13}$$

Таким образом, среднее сродство процесса $\alpha\beta$, соответствующего протеканию одного эквивалента реакции, равно некомпенсированной теплоте этой реакции.

Частные случаи

а. Для реакции, протекающей при постоянных T и V,

$$(dQ')_{T,V} = \mathbf{A}d\xi > 0 \tag{5.14}$$

и, в соответствии с (4.30),

$$(dQ')_{T,V} = -\left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{T,V} d\xi > 0.$$

Интегрируя от $\xi = 0$ до $\xi = 1$, получим

$$Q'_{T,V} = -\int_0^1 \left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{T,V} d\xi = -(F_1 - F_0)_{T,V} = -(\Delta F)_{T,V} > 0 \tag{5.15}$$

и, следовательно,

$$\overline{\mathbf{A}}_{T,V} = -(\Delta F)_{T,V} > 0. \tag{5.16}$$

Среднее значение сродства для процесса, протекающего при постоянных T и V, равно уменьшению свободной энергии в этом процессе.

б. Аналогично для реакции, протекающей при постоянных температуре и давлении,

$$\overline{\mathbf{A}}_{T,p} = -(\Delta G)_{T,p} > 0. \tag{5.17}$$

Сродство реакции есть функция мгновенного состояния системы. Если реакция протекает при постоянных T и p, то система проходит через ряд состояний, отличающихся от тех, через которые система проходит при протекании реакции при постоянных T и V. Следовательно, *значение среднего сродства реакции в общем случае зависит от того, проводится ли реакция при постоянных T и p или при постоянных T и V.*

§ 4. СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ТЕПЛОТОЙ РЕАКЦИИ И СРЕДНИМ СРОДСТВОМ

Покажем, что полученная в гл. IV, § 2 формула, связывающая сродство реакции с ее теплотой, применима также к средней теплоте и среднему сродству реакции.

Возвратимся к уравнению (4.3)

$$-\mathbf{A} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} - T\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,V}$$

и проинтегрируем его при постоянных T и V от $\xi = 0$ до $\xi = 1$:

$$-\int_0^1 \mathbf{A}(T,V,\xi)\,d\xi = \int_0^1 \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} d\xi - T\int_0^1 \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,V} d\xi. \tag{5.18}$$

Используя определения (5.3) и (5.11) для $\bar{q}_{T,V}$ и $\bar{\mathbf{A}}_{T,V}$ и вводя

$$(\Delta S)_{T,V} = \int_0^1 \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,V} d\xi = (S_1 - S_0)_{T,V}, \tag{5.19}$$

получим следующее соотношение между средней теплотой и средним сродством реакции:

$$-\bar{\mathbf{A}}_{T,V} = \bar{q}_{T,V} - T(\Delta S)_{T,V}. \tag{5.20}$$

Таким же способом для изменений, происходящих при постоянных T и p, получим

$$-\bar{\mathbf{A}}_{T,p} = \bar{q}_{T,p} - T(\Delta S)_{T,p}, \tag{5.21}$$

где

$$(\Delta S)_{T,p} = \int_0^1 \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,p} d\xi = (S_1 - S_0)_{T,p}. \tag{5.22}$$

Уравнения (5.20) и (5.21) позволяют вычислить среднее значение сродства для процессов, проводимых при постоянных T и p или постоянных T и V. Их не следует смешивать с уравнениями (4.3), которые определяют сродство для данного мгновенного состояния системы.

Используя (5.8) и (5.16) или (5.9) и (5.17), уравнения (5.20) и (5.21) можно записать в другой, более знакомой форме:

$$(\Delta F)_{T,V} = (\Delta U)_{T,V} - T(\Delta S)_{T,V}; \tag{5.23}$$

$$(\Delta G)_{T,p} = (\Delta H)_{T,p} - T(\Delta S)_{T,p}. \tag{5.24}$$

Последнее уравнение очень важно, так как оно позволяет рассчитать среднее сродство, равное $-(\Delta G)_{T,p}$, если известны средняя теплота $(\Delta H)_{T,p}$ и средняя энтропия $(\Delta S)_{T,p}$ реакции [1].

В уравнения (4.8) и (4.9) также можно ввести среднее сродство и среднюю теплоту реакции. Начнем с уравнения Гиббса — Гельмгольца (4.33) и применим его к состоянию, в котором $\xi = 1$, и затем к состоянию, в котором T и V имеют те же значения, но $\xi = 0$:

$$U(T, V, 1) - F(T, V, 1) = -T\frac{\partial F(T, V, 1)}{\partial T}; \tag{5.25}$$

и

$$U(T, V, 0) - F(T, V, 0) = -T\frac{\partial F(T, V, 0)}{\partial T} \tag{5.26}$$

(здесь $U(T, V, 1)$ обозначает $U(T, V, \xi = 1)$).

Вычитая почленно (5.26) из (5.25), получим

$$(\Delta U)_{T,V} - (\Delta F)_{T,V} = -T\left[\frac{\partial (\Delta F)_{T,V}}{\partial T}\right]_V \tag{5.27}$$

или

$$\left[\frac{\partial\left(\dfrac{(\Delta F)_{T,V}}{T}\right)}{\partial T}\right]_V = -\frac{(\Delta U)_{T,V}}{T^2}, \tag{5.28}$$

[1] См., например, Льюис и Рендалл [32]; Паркс и Гуффманн [35].

или (ср. 5.8) и (5.16))

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\mathbf{A}_{T,V}}{T}\right)}{\partial T}\right]_V = \frac{\bar{q}_{T,V}}{T^2}. \tag{5.29}$$

Это соотношение непосредственно связывает среднее сродство и среднюю теплоту реакции.

Таким же способом можно показать, что

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\bar{\mathbf{A}}_{T,p}}{T}\right)}{\partial T}\right] = \frac{\bar{q}_{T,p}}{T^2}. \tag{5.30}$$

Два последних соотношения также широко использовались для определения среднего сродства реакции [1].

[1] Ср. F. Pollitzer. Die Beerechnung chemischer Affinität nach den Nernstschen Wärmesatz. Stüttgart. 1912; Эйкен [17], стр. 302.

ГЛАВА VI

ХИМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

§ 1. ЗАКРЫТЫЕ И ОТКРЫТЫЕ СИСТЕМЫ

До сих пор мы ограничивались изучением закрытых систем. Напомним, что закрытой называется система, которая не может обмениваться веществом с внешней средой,— возможен только обмен энергией.

Включим теперь в рассмотрение и системы, в которых массы m_1, $m_2, \ldots, m_c$, а следовательно, и количества молей $n_1, n_2, \ldots, n_c$ могут изменяться произвольным образом, например при добавлении к системе или удалении из нее произвольных масс различных составов. Такие системы назовем *открытыми*.

Для закрытых систем первый закон термодинамики устанавливает существование функции состояния U. Предположим, что эта функция существует также и в том случае, когда *количества молей изменяются произвольным образом*.

Выбрав в качестве физических переменных T и V, можно записать в общем виде

$$U = U(T, V, n_1, \ldots, n_c). \tag{6.1}$$

Второй закон термодинамики устанавливает существование для закрытой системы функции состояния S.

Предположим снова, что функция $S(T, V, n_1, \ldots, n_c)$ существует *независимо от того, является ли система закрытой или нет*.

Полный дифференциал (6.1), каковы бы ни были приращения δT, δV, $\delta n_1, \ldots, \delta n_c$, имеет вид:

$$\delta U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V, n_1, \ldots, n_c} \delta T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T, n_1, \ldots, n_c} \delta V +$$

$$+ \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T; V, n_1, \ldots, n_{i-1}, n_{i+1}, \ldots, n_c} \delta n_i. \tag{6.2}$$

Здесь мы ввели новые обозначения δ для дифференциалов, чтобы подчеркнуть, что δn_i выбираются совершенно произвольно. Иными словами, символы δn_i обозначают любые возможные изменения количеств молей n_i.

§ 2. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ТЕОРЕМЫ

При любых приращениях независимых переменных справедливы следующие две теоремы.

Теорема 1.

Выберем в качестве независимых переменных S, V, $n_1, \ldots, n_c$. Тогда

$$\delta U = T\delta S - p\delta V + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j} \delta n_i. \tag{6.3}$$

(6.3) называют фундаментальным уравнением Гиббса [1].

Для доказательства этого соотношения рассмотрим [2] U как функцию S, V, $n_1, \ldots, n_c$. Тогда

$$\delta U = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n} \delta S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n} \delta V + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j} \delta n_i. \tag{6.4}$$

Индекс n означает, что при дифференцировании все n_i остаются постоянными, а индекс n_j означает, что постоянны все n, за исключением n_i. Когда открытая система подвергается изменению, при котором все n_i остаются постоянными, *ее состояние изменяется точно так же, как это происходило бы в закрытой системе, в которой все* ξ *остаются постоянными.*

Поэтому

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n} = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, \xi}; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, \xi}. \tag{6.5}$$

Но мы уже видели (см. (4.29)), что в закрытой системе

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, \xi} = T \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, \xi} = -p. \tag{6.6}$$

Заменив частные производные в (6.4) их значениями (6.6), получим

$$\delta U = T\delta S - p\delta V + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j} \delta n_i. \tag{6.7}$$

Таким же способом можно поступить с H, F и G. Полные дифференциалы этих функций равны:

$$\delta H = T\delta S + V\delta p + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S, p, n_j} \delta n_i; \tag{6.8}$$

$$\delta F = -S\delta T - p\delta V + \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_j} \delta n_i; \tag{6.9}$$

$$\delta G = -S\delta T + V\delta p + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j} \delta n_i. \tag{6.10}$$

Теорема 2 [3]

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S, p, n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j}. \tag{6.11}$$

---

[1] Гиббс [23], уравнение (12).

[2] Ср. R. Defay. Bull. Ac. Roy. Belg (Cl. Sc). 15, 678 (1929).

[3] Гиббс [23], уравнение (104).

Из (6.7) и определений (3.12), (3.15) и (3.16) функций H, F и G, а именно

$$H \equiv U + pV;$$
$$F \equiv U - TS;$$
$$G \equiv U - TS + pV,$$

следует, что

$$\delta H = T\delta S + V\delta p + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j} \delta n_i; \tag{6.12}$$

$$\delta F = -S\delta T - p\delta V + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j} \delta n_i; \tag{6.13}$$

$$\delta G = -S\delta T + V\delta p + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j} \delta n_i; \tag{6.14}$$

Сопоставляя эти уравнения с (6.8), (6.9) и (6.10), приходим к соотношению (6.11).

Следуя Гиббсу, назовем это общее значение производной в (6.11) *химическим потенциалом* μ_i компонента i. Опуская индекс n_j, можно записать

$$\boxed{\mu_i \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S, p} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T, V} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p}} \tag{6.15}$$

или окончательно

$$\boxed{\delta U = T\delta S - p\delta V + \sum_i \mu_i \delta n_i;} \tag{6.16}$$

$$\boxed{\delta H = T\delta S + V\delta p + \sum_i \mu_i \delta n_i;} \tag{6.17}$$

$$\boxed{\delta F = -S\delta T - p\delta V + \sum_i \mu_i \delta n_i;} \tag{6.18}$$

$$\boxed{\delta G = -S\delta T + V\delta p + \sum_i \mu_i \delta n_i.} \tag{6.19}$$

Из уравнения

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p} \tag{6.20}$$

видно (см. 1.24), что химический потенциал i-го компонента является парциальной мольной величиной, соответствующей свободной энергии Гиббса G. G — экстенсивная величина, следовательно, μ_i является интенсивной величиной. Можно говорить о химическом потенциале компонента в каждой точке системы точно так же, как говорят о его концентрации или мольной доле.

Полученные уравнения позволяют выразить сродство в виде функции химических потенциалов. Уравнение (4.30) сразу же (см. (2.35)) приводит к

$$\mathbf{A} = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T, p} = -\sum_i \nu_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p} \tag{6.21}$$

или

$$\boxed{\mathbf{A} = -\sum_i \nu_i \mu_i.} \tag{6.22}$$

Таким образом, условие химического равновесия $\mathbf{A} = 0$ можно очень просто выразить через химические потенциалы:

$$\boxed{\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \text{ при равновесии.}} \tag{6.23}$$

Большим достоинством химических потенциалов Гиббса является то, что с их помощью условие химического равновесия можно записать в простой и вместе с тем совершенно общей форме (6.23).

В случае нескольких реакций таким же способом (применяя (4.53)) получаем

$$\mathbf{A}_\rho = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi_\rho}\right)_{T,\,p} = -\sum_i \nu_{i,\,\rho} \mu_i. \tag{6.22'}$$

Условия равновесия при этом принимают вид

$$\sum_i \nu_{i,\,\rho} \mu_i = 0 \qquad (\rho = 1, 2, \ldots, r). \tag{6.23'}$$

Пример.

Для реакции горения метана

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$$

сродство определяется выражением

$$\mathbf{A} = \mu_{CH_4} + 2\mu_{O_2} - \mu_{CO_2} - 2\mu_{H_2O}$$

и условие равновесия имеет вид

$$\mu_{CH_4} + 2\mu_{O_2} = \mu_{CO_2} + 2\mu_{H_2O}.$$

Примечание. В соотношениях (6.15) в каждом случае мы выбираем в качестве независимых одну термическую (S или T) и одну механическую переменную (V или p). Если выбрать в качестве независимых две термические или две механические переменные, то возникнут затруднения из-за невозможности определить химический потенциал в терминах одной из функций U, H, F или G.

Этого затруднения всегда можно избежать при разумном выборе переменных [1].

§ 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ КАК ФУНКЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Экстенсивная функция

$$G(T, p, n_1, \ldots, n_c)$$

является однородной функцией первого порядка по отношению к переменным $n_1, \ldots, n_c$, откуда непосредственно следует (см. (1.25))

$$\boxed{G = \sum_i n_i \mu_i.} \tag{6.24}$$

[1] См. P. Van Rysselberghe, C. R., **201**, 1126 (1935); **207**, 845 (1938).

Для других термодинамических потенциалов находим

$$\left.\begin{aligned} U &= \sum_i n_i\mu_i + TS - pV; \\ H &= \sum_i n_i\mu_i + TS; \\ F &= \sum_i n_i\mu_i - pV. \end{aligned}\right\} \tag{6.25}$$

В гл. IV, § 4 нами было показано, что все термодинамические свойства системы полностью определены, если известна функция $G(T, p; n_1, \ldots, n_c)$.

Из (6.24) следует, *что термодинамические свойства системы однозначно определены, если химические потенциалы* μ_i *всех с компонентов системы известны как функции независимых переменных* $T, p; n_1, \ldots, n_c$. Эти c химических потенциалов связаны между собой и с другими термодинамическими переменными соотношениями, которые мы сейчас выведем.

Взяв вторые частные производные функции G по всем возможным парам переменных и приняв во внимание (2.28), получим сначала так называемые соотношения взаимности:

$$\left(\frac{\partial\mu_j}{\partial n_i}\right)_{T,\,p} = \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial n_j}\right)_{T,\,p} \qquad (i, j = 1, 2, \ldots, c), \tag{6.26}$$

а затем, используя (4.29),

$$\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial T}\right)_{p,\,n} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,\,p} = -s_i; \tag{6.27}$$

$$\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial p}\right)_{T,\,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,\,p} = v_i. \tag{6.28}$$

Дифференцирование выражения $G = U - TS + pV$ по n_i при постоянных T и p дает

$$\mu_i = u_i - Ts_i + pv_i. \tag{6.29}$$

Аналогичным образом, дифференцируя $H = U + pV$, получим

$$h_i = u_i + pv_i \tag{6.30}$$

и, следовательно,

$$\mu_i = h_i - Ts_i. \tag{6.31}$$

Отсюда

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\mu_i}{T}\right)}{\partial T}\right]_{p,\,n} = \frac{1}{T}\frac{\partial\mu_i}{\partial T} - \frac{\mu_i}{T^2} = -\frac{Ts_i + \mu_i}{T^2} = -\frac{h_i}{T^2}. \tag{6.32}$$

Здесь целесообразно также выписать вместе выведенные ранее формулы (2.35), (4.46), (4.48), (6.22):

$$h_{T,\,p} = \left(\frac{\partial H}{\partial\xi}\right)_{T,\,p} = \sum_i \nu_i h_i; \tag{6.33}$$

$$v_{T,\,p} = \left(\frac{\partial V}{\partial\xi}\right)_{T,\,p} = \sum_i \nu_i v_i; \tag{6.34}$$

$$s_{T,\,p} = \left(\frac{\partial S}{\partial\xi}\right)_{T,\,p} = \sum_i \nu_i s_i; \tag{6.35}$$

$$\mathbf{A} = \left(\frac{\partial G}{\partial\xi}\right)_{T,\,p} = -\sum_i \nu_i\mu_i. \tag{6.36}$$

Эти формулы имеют одинаковую структуру: все они представляют собой алгебраические суммы произведений парциальных мольных величин на соответствующие стехиометрические коэффициенты в рассматриваемой реакции. Вследствие этого данные уравнения имеют некоторые общие свойства. Мы уже показали, что *теплоты реакций можно складывать так же, как химические уравнения.* Ясно, что этим свойством обладают и сродство A, и изменение объема $v_{T,p}$, и изменение энтропии $s_{T,p}$. В общем случае этим свойством обладают все величины, которые можно представить в виде $(\partial X / \partial \xi)_{T,p}$, где X — любая экстенсивная переменная.

§ 4. УРАВНЕНИЯ ГИББСА—ДЮГЕМА

Выведем *уравнения Гиббса — Дюгема*, связывающие приращения $\delta\mu_i$ различных химических потенциалов.

Дифференцирование (6.24) приводит к

$$\delta G = \sum_i n_i \delta\mu_i + \sum_i \mu_i \delta n_i. \tag{6.37}$$

Сравнивая это уравнение с (6.19), получим

$$\boxed{S\delta T - V\delta p + \sum_i n_i \delta\mu_i = 0.} \tag{6.38}$$

Это уравнение необычно в том отношении, что оно содержит вариации *интенсивных* переменных T, p, $\mu_1, \ldots, \mu_c$, а в качестве коэффициентов перед ними выступают *экстенсивные переменные* S, V, n_i.

Для изменений, происходящих при постоянных температуре и давлении, (6.38) сводится к уравнению

$$\boxed{\sum_i n_i \delta\mu_i = 0,} \tag{6.39}$$

которое связывает друг с другом изменения химических потенциалов компонентов в изобарно-изотермическом процессе.

Для подобных процессов (6.39) позволяет рассчитать одно из $\delta\mu_i$, например $\delta\mu_1$, если известны остальные. Если $\delta\mu_i$ в (6.39) заменить их значениями

$$\delta\mu_i = \sum_j \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial n_j}\right)_{T,p} \delta n_j, \tag{6.39'}$$

получим выражение

$$\sum_i \sum_j n_i \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial n_j}\right)_{T,p} \delta n_j = 0. \tag{6.40}$$

Так как это уравнение справедливо для любых значений δn_j, должно выполняться

$$\sum_i n_i \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial n_j}\right)_{T,p} = 0, \tag{6.41}$$

что совпадает с (1.27), если рассматривать μ_i как парциальную мольную величину. Кроме того, соотношения взаимности (6.26) позволяют вместо (6.41) написать

$$\sum_i n_i \left(\frac{\partial\mu_j}{\partial n_i}\right)_{T,p} = 0. \tag{6.42}$$

Свойства парциального мольного объема, рассмотренные в гл. I, § 3, полностью относятся и к химическим потенциалам. Для двойной смеси, выбрав мольную долю x_2 в качестве независимой переменной, можно записать:

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} = -\frac{n}{x_2}\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1}; \qquad \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} = -\frac{n}{x_2}\frac{\partial \mu_2}{\partial n_1} \tag{6.43}$$

и аналогично

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} = \frac{n}{x_1}\frac{\partial \mu_1}{\partial n_2}; \qquad \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} = \frac{n}{x_1}\frac{\partial \mu_2}{\partial n_2}. \tag{6.44}$$

(Здесь и в оставшейся части этого параграфа индексы T и p опущены). Легко убедиться, что (ср. (1.34))

$$x_1\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} + x_2\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} = 0. \tag{6.45}$$

Для мольной свободной энергии Гиббса таким же способом, как и для среднего мольного объема (см. (1.35)), получаем:

$$g = \frac{G}{n} = \sum_i x_i \mu_i; \tag{6.46}$$

для двойной системы справедливо также [1] (ср. (1.36))

$$\frac{\partial g}{\partial x_2} = \mu_2 - \mu_1. \tag{6.47}$$

Дифференцируя (6.47) по x_2, получим

$$\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2} = \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} - \frac{\partial \mu_1}{\partial x_2}.$$

Одна из производных здесь может быть исключена с помощью (6.45). Исключая $\partial \mu_1 / \partial x_2$, найдем

$$\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2} = \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}\left(1 + \frac{x_2}{x_1}\right) \tag{6.48}$$

или

$$\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} = x_1\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2}, \tag{6.49}$$

и, подобным же способом,

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} = -x_2\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2}. \tag{6.50}$$

Уравнения (6.49) и (6.50) потребуются нам при обсуждении смещений вдоль линии равновесия.

---

[1] Аналогичные соотношения

$$\frac{\partial g}{\partial x_i} = \mu_i - \mu_1 \tag{6.47'}$$

легко получить и для c-компонентной системы; см. R. Haase. Z. Naturforsch., **3A**, 285 (1948).

§ 5. ХИМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ПРОИЗВОДНАЯ $\partial A/\partial\xi$[1]

Мы уже видели, что изменение химического сродства со степенью полноты реакции, т. е. $\partial \mathbf{A}/\partial\xi$, равно второй производной G по ξ с обратным знаком (см. (4.59)):

$$a_{T,p} = \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \xi} = -\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}. \tag{6.51}$$

Ввиду важности этой величины при рассмотрении устойчивости химического равновесия (см. гл. XV) выразим ее через химические потенциалы. Дифференцируя (6.22) и используя (6.39′), сразу же получаем

$$-\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \xi} = \sum_i \nu_i \frac{\partial \mu_i}{\partial \xi} = \sum_i \sum_j \nu_i \nu_j \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j}. \tag{6.52}$$

Для краткости обозначим

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} = \mu_{ij}. \tag{6.53}$$

В этих обозначениях уравнение (6.42) принимает вид

$$\sum_i n_i \mu_{ij} = 0, \tag{6.54}$$

откуда

$$\mu_{ii} = -\frac{1}{n_i} \sum_j^{(i)} \mu_{ij} n_j, \tag{6.55}$$

где суммирование при вычислении $\sum_j^{(i)}$ проводится по всем индексам $j = 1, 2, \ldots, c$, за исключением $j = i$.

Используя (6.55), можно переписать (6.52) в виде

$$-\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \xi} = \frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} = \sum_i \nu_i^2 \mu_{ii} + \sum_i \sum_j^{(i)} \nu_i \nu_j \mu_{ij} = -\sum_i \sum_j^{(i)} \frac{\nu_i^2}{n_i} \mu_{ij} n_j + \\ + \sum_i \sum_j^{(i)} \nu_i \nu_j \mu_{ij} = \sum_i \nu_i \sum_j^{(i)} \mu_{ij} \left(\frac{n_i \nu_j - n_j \nu_i}{n_i} \right). \tag{6.56}$$

В сумму можно включить и член с $i = j$, равный нулю. Поэтому

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} = \sum_i \sum_j \frac{\nu_i}{n_i} \mu_{ij} (n_i \nu_j - n_j \nu_i). \tag{6.57}$$

Кроме того, сумма не изменится, если индексы i и j поменять местами, так что

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} = \sum_j \sum_i \frac{\nu_j}{n_j} \mu_{ij} (n_j \nu_i - n_i \nu_j). \tag{6.58}$$

Взяв полусумму (6.57) и (6.58) и приняв во внимание, что $\mu_{ij} = \mu_{ji}$, получим

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \mu_{ij} \left\{ \frac{\nu_i}{n_i} (n_i \nu_j - n_j \nu_i) + \frac{\nu_j}{n_j} (n_j \nu_i - n_i \nu_j) \right\}$$

[1] При первом чтении этот параграф можно опустить. Полученные здесь результаты понадобятся в гл. XV при изучении термодинамической устойчивости.

или, после упрощения,

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} = -\frac{1}{2}\sum_i \sum_j \mu_{ij} n_i n_j \left(\frac{\nu_i}{n_i} - \frac{\nu_j}{n_j}\right)^2. \tag{6.59}$$

Это уравнение, выведенное де Донде [1], позволяет рассчитать $\partial^2 G / \partial \xi^2$ по значениям μ_{ij}. Примеры его применения встретятся нам далее (см., в частности, гл. VII, § 2).

При нескольких одновременно протекающих реакциях таким же способом можно рассчитать величины $\partial \mathbf{A}_\rho / \partial \xi_{\rho'}$ и $\partial \mathbf{A}_{\rho'} / \partial \xi_\rho$, определяемые (4.71). В этом случае

$$\frac{\partial G}{\partial \xi_\rho} = -\mathbf{A}_\rho = \sum_i \nu_{i,\rho}\, \mu_i \tag{6.60}$$

и, следовательно,

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \xi_\rho \partial \xi_{\rho'}} = \frac{\partial \mathbf{A}_\rho}{\partial \xi_{\rho'}} = \sum_i \sum_j \nu_{i,\rho} \nu_{i,\rho'} \mu_{ij}. \tag{6.61}$$

Повторив приведенные выше выкладки, получим уравнение

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \xi_\rho \partial \xi_{\rho'}} = -\frac{1}{2}\sum_i \sum_j \mu_{ij} \left(\frac{\nu_{i,\rho}}{n_i} - \frac{\nu_{j,\rho}}{n_j}\right)\left(\frac{\nu_{i,\rho'}}{n_i} - \frac{\nu_{j,\rho'}}{n_j}\right), \tag{6.62}$$

являющееся обобщением (6.59) и совпадающее с ним при $\rho = \rho'$. Это означает, что уравнение (6.59) справедливо и в том случае, когда в системе протекают другие реакции.

§ 6. МНОГОФАЗНЫЕ СИСТЕМЫ

Предыдущие формулы легко распространяются на случай, когда система состоит из нескольких фаз. Так как термодинамические потенциалы U, H, F, G являются экстенсивными функциями, из уравнений (1.32) следует

$$\left.\begin{aligned} U &= \sum_\alpha U^\alpha; \\ H &= \sum_\alpha H^\alpha; \\ F &= \sum_\alpha F^\alpha; \\ G &= \sum_\alpha G^\alpha. \end{aligned}\right\} \tag{6.63}$$

Каждая экстенсивная величина может быть связана с соответствующей парциальной мольной величиной. Так, например, парциальная мольная энтальпия i-го компонента в фазе α равна (см. (1.30))

$$h_i^\alpha = \left(\frac{\partial H^\alpha}{\partial n_i^\alpha}\right)_{T,\,p}. \tag{6.64}$$

Применим фундаментальные уравнения Гиббса к многофазной системе, выбрав в качестве переменных $S, V, n_1', \ldots, n_{c-1}^\ominus, n_c^\ominus$. Используя уравнения

[1] Де Донде [6].

(6.6), которые, как легко убедиться, остаются в этом случае справедливыми, для полного дифференциала δU можно записать

$$\delta U = T\delta S - p\delta V + \sum_{\alpha}\sum_{i}\left(\frac{\partial U}{\partial n_i^{\alpha}}\right)_{S,\,V}\delta n_i^{\alpha}, \tag{6.65}$$

аналогичные выражения существуют для δH, δF и δG. Следуя методу, применявшемуся в § 2 (ср. (6.11)), можно показать, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i^{\alpha}}\right)_{S,\,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i^{\alpha}}\right)_{S,\,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i^{\alpha}}\right)_{T,\,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i^{\alpha}}\right)_{T,\,p}. \tag{6.66}$$

Назовем эту общую величину производной в (6.66) химическим потенциалом μ_i^{α} компонента i в фазе α. В частности, по определению

$$\mu_i^{\alpha} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i^{\alpha}}\right)_{T,\,p}. \tag{6.67}$$

Если использовать последнее из уравнений (6.63) и предположить, что в связи с (1.29) изменение n_i^{α} влияет только на G^{α}, то (6.67) можно также записать в виде

$$\mu_i^{\alpha} = \left(\frac{\partial G^{\alpha}}{\partial n_i^{\alpha}}\right)_{T,\,p}. \tag{6.68}$$

Химический потенциал μ_i^{α} является, следовательно, парциальной мольной величиной, соответствующей экстенсивной функции G^{α}.

Если реакция может протекать между компонентами, находящимися в разных фазах, то ее стехиометрическое уравнение может быть записано в общем виде (1.56)

$$0 = \sum_{\alpha}\sum_{i}\nu_i^{\alpha} M_i,$$

и с помощью (1.58) и (6.67) уравнение (4.30)

$$\mathbf{A} = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,\,p}$$

можно привести к виду

$$\mathbf{A} = -\sum_{\alpha}\sum_{i}\nu_i^{\alpha}\left(\frac{\partial G}{\partial n_i^{\alpha}}\right)_{T,\,p} = -\sum_{\alpha}\sum_{i}\nu_i^{\alpha}\mu_i^{\alpha}. \tag{6.69}$$

Таким образом, условие равновесия в многофазной системе имеет простой вид, аналогичный (6.23):

$$\sum_{\alpha}\sum_{i}\nu_i^{\alpha}\mu_i^{\alpha} = 0. \tag{6.70}$$

Если в системе протекает несколько химических реакций, то сродство ρ-й реакции равно

$$\mathbf{A}_{\rho} = -\sum_{\alpha}\sum_{i}\nu_{i,\rho}^{\alpha}\mu_i^{\alpha} \tag{6.71}$$

и условиями равновесия являются

$$\sum_{\alpha}\sum_{i}\nu_{i,\rho}^{\alpha}\mu_i^{\alpha} = 0 \qquad (\rho = 1, 2, \ldots, r). \tag{6.72}$$

Подобным же способом легко обобщить на случай многофазной системы и все другие соотношения, полученные в §2—4.

Примеры.

а. *Переход одного компонента из одной фазы в другую.*

В этом случае (см. пример с замерзанием воды на стр. 41)

$$\nu_i^1 = -1 \text{ и } \nu_i^2 = 1$$

и поэтому

$$\mathbf{A} = \mu_i^1 - \mu_i^2. \tag{6.73}$$

Условием равновесия является

$$\mathbf{A} = 0$$

или

$$\boxed{\mu_i^1 = \mu_i^2.} \tag{6.74}$$

Таким образом, *если две фазы находятся в равновесии, то все компоненты, способные к переходу из одной фазы в другую, должны иметь одинаковый химический потенциал в обеих фазах.*

б. *Термическая диссоциация карбоната кальция* (ср. стр. 41).

Уравнение этой реакции имеет вид

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2,$$

и

$$\nu^1_{CaCO_3} = -1; \quad \nu^2_{CaO} = +1; \quad \nu^3_{CO_2} = +1.$$

Поэтому

$$\mathbf{A} = \mu^1_{CaCO_3} - \mu^2_{CaO} - \mu^3_{CO_2}. \tag{6.75}$$

и условием равновесия является

$$\mu^1_{CaCO_3} = \mu^2_{CaO} + \mu^3_{CO_2}.$$

При равновесии сумма химических потенциалов CaO и CO_2 равна химическому потенциалу $CaCO_3$.

ГЛАВА VII

ИДЕАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ И СИСТЕМЫ СРАВНЕНИЯ

§ 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИДЕАЛЬНЫХ СИСТЕМ

Рассмотрим простой случай, когда химические потенциалы любого из c компонентов имеют вид

$$\mu_i = \overset{\ominus}{\mu_i}(T, p) + \mathbf{R}T \ln x_i, \tag{7.1}$$

где $\overset{\ominus}{\mu_i}(T, p)$ зависит только от T и p.

Системы, у которых μ_i подчиняются (7.1), обладают очень простыми свойствами. Кроме того, изучение таких систем представляет и существенный практический интерес, поскольку, как будет показано позднее (см. гл. X и XX), к их числу относятся смеси идеальных газов и сильно разбавленные растворы. Поэтому целесообразно ввести специальное наименование для систем, удовлетворяющих (7.1); назовем их *идеальными системами.*

Согласно этому определению система называется идеальной, если химический потенциал μ_i каждого из ее компонентов линейно зависит от логарифма мольной доли x_i, причем коэффициент перед $\ln x_i$ равен $\mathbf{R}T$. Это линейное соотношение не обязательно должно выполняться во всей области концентраций, поэтому постоянная $\overset{\ominus}{\mu_i}(T, p)$ в общем случае представляет собой значение, *экстраполированное* к $x_i = 1$ при постоянных T и p. Если система идеальна во всей области концентраций вплоть до $x_i = 1$, то

$$\overset{\ominus}{\mu_i}(T, p) = \overset{0}{\mu_i}(T, p),$$

где $\overset{0}{\mu_i}$ — химический потенциал чистого i-го компонента при данных температуре и давлении.

Рассмотрим два следующих важных случая.

а. Смесь идеальна при любых значениях x_i. Для такой смеси, называемой *совершенной идеальной смесью* [1],

$$\overset{\ominus}{\mu_i}(T, p) = \overset{0}{\mu_i}(T, p) \text{ для всех } i. \tag{7.1'}$$

---

[1] Далее термин «perfect mixture» в соответствии с установившейся в русской литературе терминологией переводится просто как «идеальная смесь (раствор)». См. прим. ред. на стр. 300 (*Прим. ред.*)

б. Смесь является идеальной, когда все компоненты, кроме одного, присутствуют в очень малых количествах. Такие системы называются *идеальными разбавленными растворами.* Если компонент, присутствующий в избытке (растворитель), обозначить индексом 1, то

$$\mu_1^{\ominus}(T,p) = \mu_1^{0}(T,p),$$

но для всех других компонентов

$$\mu_i^{\ominus}(T,p) \neq \mu_i^{0}(T,p). \qquad (7.1'')$$

В настоящей главе мы подробно рассмотрим свойства идеальных систем; полученные здесь уравнения будут применены к конкретным типам идеальных систем в последующих главах.

Различные типы идеальных систем различаются видом функции $\mu_i^{\ominus}(T,p)$. Мы увидим, что для смеси идеальных газов $\mu_i^{\ominus}(T,p)$ линейно зависит от логарифма давления (см. гл. X, § 5), в то время как для жидких и твердых растворов в первом приближении можно считать, что $\mu_i^{\ominus}$ не зависит от p (см. гл. XX).

Если химический потенциал хотя бы одного из компонентов не подчиняется (7.1), система является *неидеальной.*

Однокомпонентную однофазную систему можно рассматривать как особый случай идеальной системы, в которой мольная доля компонента i равна единице. В этом случае

$$\mu = \mu^0(T,p). \qquad (7.2)$$

Приведенные определения можно легко распространить на многофазные системы. Мы говорим, что система идеальна, если идеальна каждая из ее фаз, и

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\ominus\alpha}(T,p) + \mathbf{R}T\ln x_i^{\alpha} \qquad (7.3)$$

для

$$i = 1, 2, \ldots, c,$$
$$\alpha = 1, 2, \ldots, \phi.$$

В частности, одна или более фаз могут состоять из одного компонента. Если хотя бы одна из фаз неидеальна, неидеальной считают всю систему.

Рассмотрим теперь некоторые из наиболее важных термодинамических свойств идеальных систем. Чтобы помнить, что та или иная термодинамическая величина относится к идеальной системе, мы будем пользоваться верхним индексом id. Так, μ — это химический потенциал i-го компонента в идеальной системе.

§ 2. УРАВНЕНИЯ ДЛЯ μ_{ij} И $\partial^2 G/\partial\xi^2$ [1]

Убедимся сначала, что химические потенциалы в идеальной системе удовлетворяют уравнениям (6.26) и (6.41), которым, используя обозначение (6.53), придадим вид:

$$\mu_{ij} = \mu_{ji} \qquad (7.4)$$

и

$$\sum_i n_i\mu_{ij} = 0. \qquad (7.5)$$

[1] Этот параграф необходим при изучении термодинамической устойчивости и при первом чтении может быть опущен.

Из (7.1) и определения мольных долей следует:

$$\mu_i^{\mathrm{id}} = \mu_i^{\ominus}(T,p) + \mathbf{R}T\ln\left(\frac{n_i}{n_1+n_2+\ldots+n_c}\right). \tag{7.6}$$

Если $i \neq j$, то

$$\mu_{ij}^{\mathrm{id}} = \frac{\partial \mu_i^{\mathrm{id}}}{\partial n_j} = -\frac{\mathbf{R}T}{n_1+n_2+\ldots+n_c} = -\frac{\mathbf{R}T}{n}, \tag{7.7}$$

а если $i = j$, то

$$\mu_{ij}^{\mathrm{id}} = \mathbf{R}T\left(\frac{1}{n_i}-\frac{1}{n}\right). \tag{7.8}$$

Производные μ_{ij}^{id} имеют, таким образом, очень простой вид. Согласно (7.7), μ_{ij}^{id} не зависит от индексов i и j, если они не совпадают. Следовательно, равенство (7.4) доказано.

Для вычисления суммы $\sum_i n_i\mu_{ij}$ запишем ее в виде

$$\sum_i n_i\mu_{ij} = n_i\mu_{ii} + \sum_j^{(i)} n_j\mu_{ij}, \tag{7.9}$$

где суммирование в $\sum_j^{(i)}$ распространяется на все значения j, кроме i. Из (7.8) и (7.7) следует

$$n_i\mu_{ii}^{\mathrm{id}} = \mathbf{R}T\left(1-\frac{n_i}{n}\right) \tag{7.10}$$

и

$$\sum_j^{(i)} n_j\mu_{ij}^{\mathrm{id}} = -\frac{\mathbf{R}T}{n}\sum_j^{(i)} n_j = -\frac{\mathbf{R}T}{n}(n-n_i) = -\mathbf{R}T\left(1-\frac{n_i}{n}\right). \tag{7.11}$$

Подставив эти выражения в (7.9), получим

$$\sum_i n_i\mu_{ij}^{\mathrm{id}} = 0, \tag{7.12}$$

и (7.5), следовательно, доказано.

Отметим, что вследствие (7.7) и (7.8) в идеальных системах всегда

$$\mu_{ij}^{\mathrm{id}} < 0 \qquad (i \neq j) \tag{7.13}$$

и

$$\mu_{ii}^{\mathrm{id}} > 0. \tag{7.14}$$

Значение этих неравенств будет рассмотрено позднее (см. гл. XV).

Пользуясь найденными значениями μ_{ij}, можно рассчитать функцию $\partial^2 G / \partial\xi^2$ для идеальной системы (см. гл. VI, § 5). Подставив (7.7) в (6.59), получим

$$\frac{\partial^2 G^{\mathrm{id}}}{\partial\xi^2} = \frac{\mathbf{R}T}{2n}\sum_i\sum_j n_i n_j\left(\frac{\nu_i}{n_i}-\frac{\nu_j}{n_j}\right)^2, \tag{7.15}$$

а в случае, когда в системе возможны r одновременно протекающих реакций,

$$\frac{\partial^2 G^{\mathrm{id}}}{\partial\xi_\rho^2} = \frac{\mathbf{R}T}{2n}\sum_i\sum_j n_i n_j\left(\frac{\nu_{i,\rho}}{n_i}-\frac{\nu_{j,\rho}}{n_j}\right)^2. \tag{7.16}$$

Из (6.62) следует

$$\frac{\partial^2 G^{\mathrm{id}}}{\partial \xi_\rho \, \partial \xi_{\rho'}} = \frac{\mathbf{R}T}{2n} \sum_i \sum_j n_i n_j \left(\frac{\nu_{i,\rho}}{n_i} - \frac{\nu_{j,\rho}}{n_j} \right) \left(\frac{\nu_{i,\rho'}}{n_i} - \frac{\nu_{j,\rho}}{n_j} \right). \tag{7.17}$$

Интересно отметить, что в идеальных системах всегда

$$\frac{\partial^2 G^{\mathrm{id}}}{\partial \xi^2} > 0 \quad \text{и} \quad \frac{\partial^2 G^{\mathrm{id}}}{\partial \xi_\rho^2} > 0. \tag{7.18}$$

С помощью несколько громоздких, но элементарных алгебраических преобразований можно также показать, что

$$\frac{\partial^2 G^{\mathrm{id}}}{\partial \xi_\rho^2} \cdot \frac{\partial^2 G^{\mathrm{id}}}{\partial \xi_{\rho'}^2} - \frac{\partial^2 G^{\mathrm{id}}}{\partial \xi_\rho \, \partial \xi_{\rho'}} \cdot \frac{\partial^2 G^{\mathrm{id}}}{\partial \xi_{\rho'} \, \partial \xi_\rho} \geqslant 0. \tag{7.19}$$

Эти неравенства важны при изучении устойчивости термодинамических систем.

§ 3. ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЬНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ

Используя определение (7.1), установим некоторые важные свойства парциальных мольных величин в идеальной системе.

Рассмотрим сначала парциальную мольную энтальпию. Из (6.32) следует

$$-\frac{h_i^{\mathrm{id}}}{T^2} = \left[\frac{\partial \left(\frac{\mu_i^{\mathrm{id}}}{T} \right)}{\partial T} \right]_{p,n} = \left[\frac{\partial \left(\frac{\mu_i^{\ominus}}{T} \right)}{\partial T} \right]_{p,n} + \left[\frac{\partial \mathbf{R} \ln x_i}{\partial T} \right]_{p,n} =$$

$$= \left[\frac{\partial \left(\frac{\mu_i^{\ominus}}{T} \right)}{\partial T} \right]_p, \tag{7.20}$$

так как член $\mathbf{R} \ln x_i$ не зависит от T. Поскольку $\mu_i^{\ominus}$ зависит только от T и p, парциальная мольная энтальпия любого из компонентов идеальной системы не зависит от состава системы и определяется только температурой и давлением.

Таким же свойством обладают парциальные мольные объемы компонентов идеальной системы:

$$v_i^{\mathrm{id}} = \left(\frac{\partial \mu_i^{\ominus}}{\partial p} \right)_T, \tag{7.21}$$

в то время как парциальная мольная энтропия изменяется с составом следующим образом:

$$s_i^{\mathrm{id}} = -\left(\frac{\partial \mu_i^{\ominus}}{\partial T} \right) - \mathbf{R} \ln x_i. \tag{7.22}$$

Из (7.20) следует, что для теплоты реакции $(\partial H^{\mathrm{id}} / \partial \xi)_{T,p}$ в идеальной системе можно записать (см. (6.33)):

$$\left(\frac{\partial H^{\mathrm{id}}}{\partial \xi} \right)_{T,p} = -T^2 \sum_i \nu_i \left[\frac{\partial \left(\frac{\mu_i^{\ominus}}{T} \right)}{\partial T} \right]_p. \tag{7.23}$$

Теплота реакции в идеальной системе не зависит от концентраций и определяется только T и p.

Подобным же образом из (7.21) и (6.34) получаем выражение для изменения объема $(\partial V / \partial \xi)_{T,p}$ при реакции в идеальной системе:

$$\left(\frac{\partial V^{\mathrm{id}}}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial \mu_i^{\ominus}}{\partial p}\right)_T. \tag{7.24}$$

Изменение объема также не зависит от состава системы.

Наконец, частную производную $(dS / d\xi)_{T,p}$ для идеальной системы можно найти, используя (6.35) и (7.22):

$$\left(\frac{\partial S^{\mathrm{id}}}{\partial \xi}\right)_{T,p} = -\sum_i \nu_i \left(\frac{\partial \mu_i^{\ominus}}{\partial T}\right)_{T,p} - \mathbf{R}\sum_i \nu_i \ln x_i. \tag{7.25}$$

§ 4. СРОДСТВО В ОДНОФАЗНОЙ ИДЕАЛЬНОЙ СИСТЕМЕ

Рассмотрим однофазную идеальную систему. Для сродства $\mathbf{A}^{\mathrm{id}}$ реакции, протекающей в этой системе, из (6.22) и (7.1) получаем

$$\mathbf{A}^{\mathrm{id}} = -\sum_i \nu_i \mu_i^{\ominus}(T,p) - \sum_i \nu_i \mathbf{R}T \ln x_i. \tag{7.26}$$

Это уравнение можно упростить, введя величину K, определяемую соотношением

$$-\sum_i \nu_i \mu_i^{\ominus}(T,p) = \mathbf{R}T \ln K(T,p), \tag{7.27}$$

и замечая, что

$$\sum_i \nu_i \mathbf{R}T \ln x_i = \mathbf{R}T \ln x_1^{\nu_1} \ldots x_c^{\nu_c} \tag{7.28}$$

Отсюда

$$\mathbf{A}^{\mathrm{id}} = \mathbf{R}T \ln K(T,p) - \mathbf{R}T \ln x_1^{\nu_1} \ldots x_c^{\nu_c}, \tag{7.29}$$

или

$$\boxed{\mathbf{A}^{\mathrm{id}} = \mathbf{R}T \ln \frac{K(T,p)}{x_1^{\nu_1} \ldots x_c^{\nu_c}}}. \tag{7.30}$$

Если в системе одновременно протекают r реакций, то

$$\mathbf{A}_\rho^{\mathrm{id}} = -\sum_i \nu_{i,\rho} \mu_i^{\ominus}(T,p) - \sum_i \nu_{i,\rho} \mathbf{R}T \ln x_i. \tag{7.31}$$

Подставив в (7.31) величину

$$\mathbf{R}T \ln K_\rho(T,p) = -\sum_i \nu_{i,\rho} \mu_i^{\ominus}(T,p), \tag{7.32}$$

получим

$$\mathbf{A}_\rho^{\mathrm{id}} = \mathbf{R}T \ln \frac{K_\rho(T,p)}{x_1^{\nu_{1,\rho}} \ldots x_c^{\nu_{c,\rho}}}. \tag{7.33}$$

§ 5. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В ОДНОФАЗНОЙ ИДЕАЛЬНОЙ СИСТЕМЕ

Условием химического равновесия является $\mathbf{A} = 0$, поэтому из (7.30) непосредственно следует, что при равновесии

$$\boxed{K(T,p) = x_1^{\nu_1} \dots x_c^{\nu_c}.} \tag{7.34}$$

Это простое уравнение, связывающее между собой мольные доли компонентов в состоянии истинного химического равновесия, выражает *закон действующих масс Гульдберга и Вааге*. Величина $K(T,p)$ называется *константой равновесия* рассматриваемой реакции.

Найдем частные производные $K(T,p)$ по T и p. Из определения (7.27) непосредственно следует

$$\left(\frac{\partial \ln K(T,p)}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{\mathbf{R}T}\sum_i \nu_i \left(\frac{\partial \mu_i^{\ominus}(T,p)}{\partial p}\right)_T. \tag{7.35}$$

Отсюда, применяя (7.24), получим

$$\boxed{\left(\frac{\partial \ln K(T,p)}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{\mathbf{R}T}\left(\frac{\partial V^{\mathrm{id}}}{\partial \xi}\right)_{T,\,p}.} \tag{7.36}$$

Таким образом, частная производная логарифма K по p равна изменению объема при реакции $(\partial V^{\mathrm{id}} / \partial \xi)$, *взятому с обратным знаком и поделенному на* $\mathbf{R}T$. Видно, что при повышении давления константа равновесия увеличивается, если реакция сопровождается уменьшением объема $(\partial V / \partial \xi < 0)$, и уменьшается, если реакция идет с увеличением объема $(\partial V / \partial \xi > 0)$.

Приведенное правило о влиянии давления на положение равновесия химической реакции является частным случаем *принципа Ле Шателье*, который будет рассмотрен нами в гл. XVII. Уравнение (7.36), описывающее эту зависимость в количественной форме, установлено Планком и ван Лааром.

Подобным же образом можно найти, что частная производная $\ln K(T,p)$ по T равна (см. (7.32)).

$$\boxed{\left(\frac{\partial \ln K(T,p)}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{\mathbf{R}T^2}\left(\frac{\partial H^{\mathrm{id}}}{\partial \xi}\right)_{T,\,p}.} \tag{7.37}$$

Частная производная логарифма K по T равна теплоте реакции $\partial H^{\mathrm{id}} / \partial \xi$, *поделенной на* $\mathbf{R}T^2$. Если реакция сопровождается поглощением тепла $(\partial H / \partial \xi > 0)$, константа равновесия увеличивается с температурой; для экзотермической реакции $(\partial H / \partial \xi < 0)$ константа равновесия уменьшается с температурой. Уравнение (7.37) было найдено Вант-Гоффом.

Полученные результаты легко распространяются на системы, в которых одновременно протекает несколько реакций.

§ 6. ИДЕАЛЬНЫЕ МНОГОФАЗНЫЕ СИСТЕМЫ

Распространим полученные выше результаты на идеальные системы, состоящие из ϕ фаз. Применяя уравнения (6.69) и (7.3), получим для сродства реакции, протекающей в многофазной идеальной системе,

$$\mathbf{A}^{\mathrm{id}} = -\sum_{\alpha}\sum_i \nu_i^{\alpha}\,\mu_i^{\ominus\alpha}(T,p) - \mathbf{R}T\sum_{\alpha}\sum_i \nu_i^{\alpha}\ln x_i^{\alpha}. \tag{7.38}$$

Рассмотрим сначала реакцию, сводящуюся просто к переносу i-го компонента из одной фазы (обозначаемой $'$) в другую (обозначаемую $''$). В этом случае

$$\nu_i' = -1; \quad \nu_i'' = +1.$$

Сродство переноса i-го компонента определяется общим уравнением (7.38)

$$\mathbf{A}^{id} = \mu_i^{\ominus'}(T,p) - \mu_i^{\ominus''}(T,p) + \mathbf{R}T\ln x_i' - \mathbf{R}T\ln x_i''. \tag{7.39}$$

Определив константу равновесия соотношением

$$\mathbf{R}T\ln K_i(T,p) = \mu_i^{\ominus'} - \mu_i^{\ominus''}, \tag{7.40}$$

получим

$$\mathbf{A}^{id} = \mathbf{R}T\ln\frac{K_i(T,p)}{(x_i')^{-1}(x_i'')}. \tag{7.41}$$

Это выражение определяет сродство реакции переноса компонента из одной фазы в другую. Когда равновесие достигнуто, $\mathbf{A}^{id} = 0$ и

$$\frac{x_i''}{x_i'} = K_i(T,p). \tag{7.42}$$

Таким образом, в идеальной системе отношение мольных долей компонента в двух фазах зависит только от температуры и давления и не зависит от состава системы (*закон распределения Нернста*). Примеры применения закона Нернста будут рассмотрены в гл. XX.

Уравнение (7.38) можно также применить к другим реакциям, отличным от процессов межфазового переноса. Одним из простых примеров является реакция, в которой каждый компонент находится только в одной фазе; в этом случае можно опустить индекс, обозначающий фазу, и переписать (7.38) в виде

$$\mathbf{A}^{id} = -\sum_i \nu_i\mu_i^{\ominus}(T,p) - \sum_i \nu_i\mathbf{R}T\ln x_i, \tag{7.43}$$

где x_i есть мольная доля i-го компонента в той фазе, в которой он находится; к этой же фазе относится $\mu_i^{\ominus}(T,p)$. Это уравнение можно записать и в другой форме

$$\mathbf{A}^{id} = \mathbf{R}T\ln\frac{K(T,p)}{x_1^{\nu_1}\ \ldots\ x_c^{\nu_c}}. \tag{7.44}$$

Пример. При термической диссоциации карбоната кальция

$$CaCO_3(т) = CaO(т) + CO_2(г)$$

каждый компонент присутствует только в одной фазе.

Сродство этой реакции равно

$$\mathbf{A} = \mu_{CaCO_3} - \mu_{CaO} - \mu_{CO_2}. \tag{7.45}$$

Так как карбонат кальция и окись кальция являются несмешанными фазами, $x_{CaCO_3} = x_{CaO} = 1$, и (7.44) переходит в

$$\mathbf{A}^{id} = \mathbf{R}T\ln\frac{K(T,p)}{x_{CO_2}}. \tag{7.46}$$

Здесь возможны два случая.

1. Если реакция протекает в присутствии других газов, кроме CO_2, например воздуха, то условие равновесия $A = 0$ дает

$$x_{CO_2} = K(T,p), \tag{7.47}$$

т. е. равновесное парциальное давление CO_2 зависит как от общего давления p, так и от температуры.

2. Если в системе отсутствуют другие газообразные компоненты, то $x_{CO_2} = 1$, $p = p_{CO_2}$ и

$$\mathbf{A}^{id} = RT \ln K(T, p). \tag{7.48}$$

При равновесии $\mathbf{A}^{id} = 0$ и

$$K(T, p) = 1, \tag{7.49}$$

т. е. в отсутствие воздуха равновесное давление двуокиси углерода определяется только температурой.

§ 7. СТАНДАРТНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

Как уже было показано, термодинамические свойства системы однозначно определены, если химические потенциалы всех c компонентов известны как функции независимых переменных T, p, $n_1, \ldots, n_i$. В частном случае идеальной системы химические потенциалы определяются уравнением (7.1).

В идеальной системе химический потенциал является суммой двух функций, одна из которых $\mu_i^{\ominus}(T, p)$ зависит только от T и p, а вторая $\mathbf{R}T \ln x_i$ зависит также от состава.

В общем случае любая интенсивная термодинамическая величина P в однородной системе

$$P = P(T, p, x_1, \ldots, x_c) \tag{7.50}$$

всегда может быть представлена в виде суммы двух функций, одна из которых зависит только от T и p, а вторая зависит также и от мольных долей:

$$P = P^{\ominus}(T, p) + P^{M}(T, p, x_1, \ldots, x_c). \tag{7.51}$$

Первый член правой части этого равенства называется *стандартной* функцией, а второй член, отражающий влияние состава, часто называют функцией *смешения*, например теплотой смешения или энтропией смешения.

Это разделение неоднозначно, так как всегда можно добавить к $P^{\ominus}$ любую функцию от T и p и вычесть ее же из P^{M}. Поэтому всегда необходимо точно указывать, каким образом произведено разделение. Например, в идеальной системе

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus}(T, p) + \mathbf{R}T \ln x_i \tag{7.52}$$

и

$$\mu_i^{\ominus} = \mu_i^{\ominus}(T, p); \quad \mu_i^{M} = \mathbf{R}T \ln x_i. \tag{7.53}$$

Этот метод разделения интенсивной термодинамической величины на две части можно применить также к любой линейной комбинации парциальных мольных величин, например к $\partial H / \partial \xi$ или $\mathbf{A}$. Для идеальной системы, используя результаты § 3 и 4, можно получить соотношения, приведенные в табл. 7.1.

В использовании термина «стандартный» до последнего времени не было однозначности. Так, например, под «стандартным» химическим потенциалом можно понимать любую из трех величин:

а) $\mu_i^{\ominus}(T, p)$, т. е. значение μ_i при «стандартной» концентрации $x_i = 1$;

б) $\mu_i^{\ominus}(T, p = 1\ атм)$, в которой, кроме того, «стандартное» значение имеет и давление;

в) $\mu_i^{\ominus}$ ($T = 298{,}16$; $p = 1\ атм$), где стандартизирована также и температура.

В смысле *б* этот термин употребляется главным образом американскими авторами, которые следуют Льюису и Рендаллу; Пригожин и Дефэй во французском издании этой книги использовали термин «стандартный» в смысле *в*. Подобное употреб-

Таблица 7.1

Термодинамические функции идеальных систем

Функция	Стандартная функция	Функция смешения
$\mu_i = \mu_i^{\ominus}(T, p) + \mathbf{R}T \ln x_i$	$\mu_i^{\ominus} = \mu_i^{\ominus}(T, p)$	$\mu_i^M = \mathbf{R}T \ln x_i$
$h_i = -T^2 \dfrac{\partial\left(\dfrac{\mu_i}{T}\right)}{\partial T} = -T^2 \dfrac{\partial\left(\dfrac{\mu_i^{\ominus}}{T}\right)}{\partial T}$	$h_i^{\ominus} = -T^2 \dfrac{\partial\left(\dfrac{\mu_i^{\ominus}}{T}\right)}{\partial T}$	$h_i^M = 0$
$s_i = -\dfrac{\partial \mu_i}{\partial T} = -\dfrac{\partial \mu_i^{\ominus}}{\partial T} - \mathbf{R} \ln x_i$	$s_i^{\ominus} = -\dfrac{\partial \mu_i^{\ominus}}{\partial T}$	$s_i^M = -\mathbf{R} \ln x_i$
$v_i = \dfrac{\partial \mu}{\partial p} = \dfrac{\partial \mu_i^{\ominus}}{\partial p}$	$v_i^{\ominus} = \dfrac{\partial \mu_i^{\ominus}}{\partial p}$	$v_i^M = 0$
$\left(\dfrac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_i \nu_i h_i = \sum_i \nu_i h_i^{\ominus}$	$h_{T,p}^{\ominus} = -T^2 \sum_i \nu_i \dfrac{\partial\left(\dfrac{\mu_i^{\ominus}}{T}\right)}{\partial T}$	$h_{T,p}^M = 0$
$\left(\dfrac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_i \nu_i s_i$	$s_{T,p}^{\ominus} = -\sum_i \nu_i \dfrac{\partial \mu_i^{\ominus}}{\partial T}$	$s_{T,p}^M = -\mathbf{R} \sum_i \nu_i \ln x_i$
$\left(\dfrac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_i \nu_i v_i = \sum_i \nu_i v_i^{\ominus}$	$v_{T,p}^{\ominus} = \sum_i \nu_i \dfrac{\partial \mu_i^{\ominus}}{\partial p}$	$v_{T,p}^M = 0$
$\mathbf{A} = -\sum_i \nu_i \mu_i$	$\mathbf{A}^{\ominus} = -\sum_i \nu_i \mu_i^{\ominus}(T, p)$	$\mathbf{A}^M = -\sum_i \nu_i \mathbf{R}T \ln x_i$

ление слова «стандартный» было подвергнуто критике Гуггенгеймом [1] на том основании, что если нет общепринятого соглашения о том, что́ понимать под стандартными давлением и температурой, то использование этого термина, например, в смысле *в*, связано с известной неопределенностью, если одновременно не указываются значения стандартных температуры и давления. Поэтому в настоящем издании термин «стандартный» используется только в смысле *а* и полностью указываются все необходимые дополнительные данные, например, «стандартный химический потенциал при одной атмосфере и 600° К» обозначается $\mu_i^{\ominus}$ (600° К; 1 *атм*). Единственное молчаливо подразумеваемое условие при этом состоит в том, что состав системы должен быть выражен в мольных долях. При использовании других единиц для выражения концентрации (см. гл. XX) будут введены верхние индексы; например, $\mu_i^m(T, p)$ при применении моляльностей и $\mu_i^c(T, p)$ для молярных концентраций.

Укажем на некоторые важные соотношения между этими термодинамическими величинами.

Тождество

$$\frac{\partial\left(\dfrac{\mu_i^{\ominus}}{T}\right)}{\partial T} = \frac{1}{T}\frac{\partial \mu_i^{\ominus}}{\partial T} - \frac{\mu_i^{\ominus}}{T^2}$$

[1] Гуггенгейм [26′], стр. 263.

позволяет, пользуясь табл. 7.1, сразу же заключить, что

$$h^{\ominus}_{T,p} - Ts^{\ominus}_{T,p} = -\mathbf{A}^{\ominus}. \tag{7.54}$$

Уравнение (4.3), таким образом, справедливо для стандартных величин; поэтому должно соблюдаться и

$$h^{M}_{T,p} - Ts^{M}_{T,p} = -\mathbf{A}^{M}. \tag{7.55}$$

Легко вывести также следующие уравнения:

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\mathbf{A}^{\ominus}}{T}\right)}{\partial T}\right]_p = -\sum_i \nu_i \left[\frac{\partial\left(\frac{\mu_i^{\ominus}}{T}\right)}{\partial T}\right]_p = \frac{h^{\ominus}_{T,p}}{T^2}; \tag{7.56}$$

$$\left(\frac{\partial \mathbf{A}^{\ominus}}{\partial p}\right)_T = -\sum_i \nu_i \left(\frac{\partial \mu_i^{\ominus}}{\partial p}\right)_T = -v^{\ominus}_{T,p}. \tag{7.57}$$

Отметим еще следующие четыре уравнения:

$$\left.\begin{aligned} \mathbf{A}^{\ominus} &= -\sum_i \nu_i \mu_i^{\ominus}; & h^{\ominus}_{T,p} &= \sum_i \nu_i h_i^{\ominus}; \\ v^{\ominus}_{T,p} &= \sum_i \nu_i v_i^{\ominus}; & s^{\ominus}_{T,p} &= \sum_i \nu_i s_i^{\ominus}, \end{aligned}\right\} \tag{7.58}$$

которые означают, аналогично доказанному в гл. I, § 6 и в гл. VI, § 3, что *стандартные значения сродства, стандартные теплоты реакции, стандартные изменения объема и стандартные энтропии реакций можно складывать таким же образом, как и уравнения соответствующих реакций.*

§ 8. СИСТЕМЫ СРАВНЕНИЯ. АКТИВНОСТЬ И КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ

Рассмотрим, во-первых, неидеальную систему, химические потенциалы различных компонентов которой имеют вид

$$\mu_i = \mu_i(T, p, x_1, \ldots, x_c), \tag{7.59}$$

и, во-вторых, систему из этих же компонентов, но при некоторых (гипотетических) условиях, при которых она ведет себя, как идеальная. Эту последнюю систему называют *соответствующей идеальной системой или идеальной системой сравнения* (ideal referense sistem). В этой системе химические потенциалы имеют вид (7.1). Предположим также, что $\mu_i^{\ominus}(T, p)$ известны. Если известны и химические потенциалы (7.59) для неидеальной системы и функции $\mu_i^{\ominus}$, то можно написать

$$\mathbf{R}T \ln a_i \equiv \mu_i - \mu_i^{\ominus}(T, p), \tag{7.60}$$

или

$$\boxed{\mu_i = \mu_i^{\ominus}(T, p) + \mathbf{R}T \ln a_i}. \tag{7.61}$$

Посредством этого выражения мы определили a_i — *активность* i-го компонента неидеальной системы по отношению к данной системе сравнения.

Определим *коэффициент активности* γ_i соотношением

$$\gamma_i \equiv \frac{a_i}{x_i}, \tag{7.62}$$

после чего выражение для химического потенциала (7.61) можно записать в виде

$$\boxed{\mu_i = \mu_i^{\ominus}(T, p) + \mathbf{R}T \ln x_i\gamma_i} \ . \tag{7.63}$$

Если μ_i^{id} обозначает химический потенциал в идеальной системе сравнения

$$\mu_i^{\mathrm{id}} = \mu_i^{\ominus}(T, p) + \mathbf{R}T \ln x_i, \tag{7.64}$$

то

$$\mu_i = \mu_i^{\mathrm{id}} + \mathbf{R}T \ln \gamma_i'. \tag{7.65}$$

Введение активности и коэффициентов активности позволяет наиболее просто сравнивать между собой свойства данной неидеальной системы и соответствующей ей идеальной системы сравнения.

Записав химический потенциал неидеальной системы в форме (7.63), можно затем формально распространить на неидеальные системы свойства, выведенные в § 1—7 для идеальных систем. Понятия активности и коэффициента активности были введены в термодинамику Дж. Н. Льюисом [1].

Рассмотрим некоторые общие свойства коэффициентов активности, следующие из (7.65). Поступая так же, как в § 3, получим

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\mu_i}{T}\right)}{\partial T}\right]_p = -\frac{h_i}{T^2} = -\frac{h_i^{\mathrm{id}}}{T^2} + \mathbf{R}\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_p \tag{7.66}$$

и

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_T = v_i = v_i^{\mathrm{id}} + \mathbf{R}T\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p}\right)_T, \tag{7.67}$$

где

$$\frac{h_i^{\mathrm{id}}}{T^2} = -\left[\frac{\partial\left(\frac{\mu_i}{T}\right)^{\mathrm{id}}}{\partial T}\right]_p \quad \text{и} \quad v_i^{\mathrm{id}} = \left(\frac{\partial \mu_i^{\mathrm{id}}}{\partial p}\right)_T. \tag{7.67'}$$

Эти уравнения можно переписать в виде

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_p = -\frac{h_i - h_i^{\mathrm{id}}}{\mathbf{R}T^2}; \tag{7.68}$$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p}\right)_T = \frac{v_i - v_i^{\mathrm{id}}}{\mathbf{R}T}. \tag{7.69}$$

Они выражают частные производные логарифмов коэффициентов активности через отклонения h_i и v_i от соответствующих идеальных значений h_i^{id} и v_i^{id}.

[1] См. Льюис и Рендалл [32].

Для частных производных $\mu_{ij} = (\partial\mu_i / \partial n_j)_{T,p}$ можно записать (см. (7.7) и (7.8))

$$\mu_{ij} = -\frac{\mathbf{R}T}{n} + \mathbf{R}T\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial n_j}\right)_{T,p} \qquad (i \neq j); \tag{7.70}$$

$$\mu_{ii} = \mathbf{R}T\left(\frac{1}{n_i} - \frac{1}{n}\right) + \mathbf{R}T\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial n_i}\right)_{T,p}. \tag{7.71}$$

Коэффициенты активности $\gamma_1, \ldots, \gamma_c$ связаны между собой соотношением

$$\sum_i n_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial n_j} = 0, \tag{7.72}$$

которое вытекает из (7.5) и (7.12).

Рассмотрим теперь, каким образом коэффициенты активности входят в выражения для сродства, теплоты реакции и изменения объема при реакции. Из (7.65) и (6.22) следует

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}^{\mathrm{id}} - \mathbf{R}T \sum_i \nu_i \ln \gamma_i. \tag{7.73}$$

Используя (7.30), найдем

$$\boxed{\mathbf{A} = \mathbf{R}T \ln \frac{K(T,p)}{(x_1\gamma_1)^{\nu_1} \ldots (x_c\gamma_c)^{\nu_c}}.} \tag{7.74}$$

При равновесии $\mathbf{A} = 0$, и мы приходим к следующему *обобщенному закону действующих масс:*

$$\boxed{K(T,p) = (x_1\gamma_1)^{\nu_1} \ldots (x_c\gamma_c)^{\nu_c}.} \tag{7.75}$$

Из (7.73) (см. (4.8), (4.40)) получим для теплоты реакции $(\partial H / \partial \xi)_{T,p}$:

$$h_{T,p} = h^{\mathrm{id}}_{T,p} - \mathbf{R}T^2 \sum \nu_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{p,\xi} \tag{7.76}$$

и для изменения объема $(\partial V / \partial \xi)_{T,p}$:

$$v_{T,p} = v^{\mathrm{id}}_{T,p} + \mathbf{R}T \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p}\right)_{T,\xi}. \tag{7.77}$$

В заключение рассмотрим введенное в предыдущем параграфе разделение химического потенциала на стандартную функцию и функцию смешения. Из (7.61) видно, что химический потенциал можно разделить на два члена, первый из которых $\mu_i^{\ominus}(T,p)$ зависит только от T и p, в то время как второй член $\mathbf{R}T \ln a_i$ зависит также от состава, т. е.

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus}(T,p); \quad \mu_i^{M} = \mathbf{R}T \ln a_i. \tag{7.78}$$

Сравнивая эти выражения с (7.52), найдем, что стандартный химический потенциал не изменился, но в выражении для химического потенциала смешения мольная доля x_i заменена активностью $a_i = x_i\gamma_i$. Этот вывод можно распространить и на другие термодинамические величины. Стандартные свойства неидеальной системы остаются такими же, как и у соответствующей ей идеальной системы сравнения, и введение коэффициентов активности изменяет только величины, зависящие от состава. Это иллюстрируется табл. 7.2, которую следует сравнить с табл. 7.1.

Таблица 7.2

Термодинамические функции неидеальных систем

Функция	Стандартная функция	Функция смешения
μ_i	$\mu_i^{\ominus} = \mu_i^{\ominus}(T, p)$	$\mu_i^M = \mathbf{R}T \ln x_i\gamma_i$
h_i	$h_i^{\ominus} = -T^2 \dfrac{\partial\left(\dfrac{\mu_i^{\ominus}}{T}\right)}{\partial T}$	$h_i^M = -\mathbf{R}T^2 \dfrac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}$
s_i	$s_i^{\ominus} = -\dfrac{\partial \mu_i^{\ominus}}{\partial T}$	$s_i^M = -\mathbf{R} \ln x_i\gamma_i - \mathbf{R}T \dfrac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}$
v_i	$v_i^{\ominus} = \dfrac{\partial \mu_i^{\ominus}}{\partial p}$	$v_i^M = \mathbf{R}T \dfrac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p}$
$\left(\dfrac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p}$	$h_{T,p}^{\ominus} = -T^2 \sum\limits_i \nu_i \dfrac{\partial\left(\dfrac{\mu_i^{\ominus}}{T}\right)}{\partial T}$	$h_{T,p}^M = -\mathbf{R}T^2 \sum\limits_i \nu_i \dfrac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}$
$\left(\dfrac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,p}$	$s_{T,p}^{\ominus} = -\sum\limits_i \nu_i \dfrac{\partial \mu_i^{\ominus}}{\partial T}$	$s_{T,p}^M = -\mathbf{R}\sum\limits_i \nu_i \ln x_i\gamma_i - \mathbf{R}T \sum\limits_i \nu_i \dfrac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}$
$\left(\dfrac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p}$	$v_{T,p}^{\ominus} = \sum\limits_i \nu_i \dfrac{\partial \mu_i^{\ominus}}{\partial p}$	$v_{T,p}^M = \mathbf{R}T \sum\limits_i \nu_i \dfrac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p}$
$-\left(\dfrac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$	$\mathbf{A}^{\ominus} = -\sum\limits_i \nu_i \mu_i^{\ominus}$	$\mathbf{A}^M = -\mathbf{R}T \sum\limits_i \nu_i \ln x_i\gamma_i$

Отметим, что некоторые функции смешения, равные нулю для идеальных систем (например, h_i^M и v_i^M), в общем случае отличны от нуля.

§ 9. СТАНДАРТНОЕ СРОДСТВО И КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ

Сравнивая определение константы равновесия (7.27) с определением стандартного сродства в табл. 7.2, можно заключить, что

$$\mathbf{A}^{\ominus} = \mathbf{R}T \ln K(T, p) \tag{7.79}$$

или

$$\boxed{K(T, p) = \exp[\mathbf{A}^{\ominus}/\mathbf{R}T]} \tag{7.80}$$

Имея дело с реакцией, являющейся линейной комбинацией известных реакций, удобнее использовать сродство, чем константы равновесия, так как стандартное сродство можно просто найти, составив аналогичную линейную комбинацию значений стандартного сродства отдельных реакций.

Уравнение (7.80) выполняется независимо от того, является ли рассматриваемая система идеальной или нет, так как стандартное сродство реакции в неидеальной системе совпадает со стандартным сродством в соответствующей ей системе сравнения.

Полезность этих представлений будет показана в гл. VIII.

§ 10. ИЗМЕНЕНИЕ СТАНДАРТНОГО СРОДСТВА С ТЕМПЕРАТУРОЙ

В идеальной системе, как показано в табл. 7.1, стандартная теплота реакции $h^{\ominus}_{T,p}$ совпадает с полной теплотой реакции. Поэтому при заданном давлении

$$h^{\ominus}_{T,p} = h^{\ominus}_{o,p} + \alpha_1 T + \alpha_2 T^2 + \alpha_3 T^3 + \ldots . \qquad (7.81)$$

Если система неидеальна, $h^{\ominus}_{T,p}$ отлична от $h_{T,p}$, но $h^{\ominus}_{T,p}$ можно рассматривать как теплоту реакции в соответствующей системе сравнения. Таким образом, интегрирование (7.56) при постоянном давлении дает

$$\frac{\mathbf{A}^{\ominus}}{T} = -\frac{h^{\ominus}_{o,p}}{T} + \alpha_1 \ln T + \alpha_2 T + \frac{1}{2}\alpha_3 T^2 + \ldots + I, \qquad (7.82)$$

где I — постоянная интегрирования.

В табл. 7.3 приведены значения $h^{\ominus}_{0,p}$, α_1, α_2, α_3 и I (в *кал*) для некоторых важных реакций при атмосферном давлении. Эти данные взяты из «Tables annuelles des constantes» [1].

Таблица 7.3

Реакция	$h^{\ominus}_{o,p}$	α_1	$10^3\alpha_2$	$10^6\alpha_3$	I
H_2 (г) $+ \frac{1}{2} O_2$ (г) $\rightarrow H_2O$ (г)	—57120	2,75	—0,75	—	—6,65
$\frac{1}{2} S_2$ (г) $+ O_2$ (г) $\rightarrow SO_2$ (г)	—84905	3,21	—2,272	0,32	0,25
C (графит) $+ \frac{1}{2} O_2$ (г) $\rightarrow$ CO (г)	—27070	—2,05	2,25	—0,40	—7,92
C (графит) $+ O_2$ (г) $\rightarrow CO_2$ (г)	—94210	0,30	—0,30	0,10	—0,94
Co (т) $+ \frac{1}{2} O_2$ (г) $\rightarrow$ CoO (т)	—57423	—0,87	0,25	—	24,74
Fe (α) $\rightarrow$ Fe (β)	—2050	—5,95	3,4	—	39,77
PbS (г) $+ H_2$ (г) $\rightarrow$ Pb (т) $+ H_2S$ (г)	19660	1,68	2,35	—0,74	—26,22

[1] Tables Annuelles des Constantes. J. Guéron, J. P. Mathieu, **3**, pp. 10—17 (Paris, 1937), где приведена библиография. Относительно данных о реакциях между углеводородами см. C. M. Thacker, H. O. Folkins, E. L. Miller. Ind. Eng. Chem., **33**, 584 (1941).

ГЛАВА VIII

СТАНДАРТНОЕ ХИМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО

§ 1. СТАНДАРТНОЕ СРОДСТВО, СТАНДАРТНЫЕ ТЕПЛОТЫ И СТАНДАРТНЫЕ ЭНТРОПИИ РЕАКЦИЙ

В этой главе будет рассмотрено применение табулированных значений сродства, теплот и энтропий реакций для расчета констант равновесия. Как уже отмечалось, гораздо удобнее рассматривать стандартное сродство реакций, чем константы равновесия. Это объясняется тем, что стандартные значения сродства реакций можно складывать и вычитать точно таким же образом, как и их стехиометрические уравнения, что позволяет легко рассчитать стандартное сродство реакции, не включенной в таблицу. Это означает, что в таблицу достаточно включить лишь реакции образования соединений из простых веществ.

В большинстве таблиц приводятся значения стандартного сродства и теплоты реакций при температуре 298,16° К и давлении 1 *атм*. Поэтому в этой главе мы ограничимся в основном рассмотрением термодинамических величин именно при этих условиях.

§ 2. СТАНДАРТНОЕ СРОДСТВО ОБРАЗОВАНИЯ

Реакция образования химического соединения определяется как реакция, в результате которой соединение образуется из простых веществ, взятых в их обычных физических состояниях при данных условиях. Так, например, если рассматриваются реакции, протекающие при 298,16° К и давлении 1 *атм*, то хлор, водород и кислород должны быть взяты в газообразном состоянии, ртуть и бром — в жидком состоянии, углерод — в состоянии β-графита, а сера — в ромбической кристаллической модификации. Необходимо также указывать физическое состояние образующегося соединения, которое не обязательно должно совпадать с наиболее устойчивым состоянием при рассматриваемых условиях.

Стандартное сродство образования $\mathbf{A}_i^\ominus$, *стандартная теплота образования* $(\partial H^\ominus / \partial \xi_i)_{T,p}$ *и стандартная энтропия образования* $(\partial S_i^\ominus / \partial \xi_i)_{T,p}$ определяются как стандартное сродство, стандартная теплота и стандартная энтропия реакции образования вещества i. При 25° С эти три величины связаны между собой соотношением (7.54)

$$-\mathbf{A}_i^\ominus = \left(\frac{\partial H^\ominus}{\partial \xi_i}\right)_{T,p} - 298{,}16\left(\frac{\partial S^\ominus}{\partial \xi_i}\right)_{T,p}. \qquad (8.1)$$

В табл. 8.1 приведены $\mathbf{A}_i^{\ominus}$ и $(\partial H_i^{\ominus}/\partial \xi_i)_{T,p}$ для некоторых важных соединений при 298,16° К и давлении 1 *атм*. Значения $(\partial S^{\ominus}/\partial \xi_i)_{T,p}$ легко рассчитать по (8.1). В таблицу включены энтропии соединений при 25° С.

Стандартные значения термодинамических функций для реакций образования элементов в их устойчивом физическом состоянии по определению равны нулю. Например, реакция образования водорода имеет вид

$$H_2(г) \rightarrow H_2(г),$$

и ее стандартное сродство

$$\mathbf{A}_{H_2}^{\ominus} = \mu_{H_2}^{\ominus} - \mu_{H_2}^{\ominus} \tag{8.2}$$

тождественно равно нулю.

Вместе с тем стандартное сродство образования газообразного атомарного водорода согласно реакции

$$\frac{1}{2} H_2(г) \rightarrow H(г),$$

равно

$$\mathbf{A}_H^{\ominus} = \frac{1}{2}\mu_{H_2}^{\ominus} - \mu_H^{\ominus} \tag{8.3}$$

и отлично от нуля.

§ 3. СМЫСЛ ВЕЛИЧИНЫ СТАНДАРТНОГО СРОДСТВА

Стандартное сродство образования неорганических соединений обычно положительно, хотя в таблице можно найти и отрицательные значения, например для озона, NO и NO_2, которые, как известно, являются неустойчивыми соединениями. $\mathbf{A}^{\ominus}$ отрицательно также для элементов в тех физических состояниях, которые неустойчивы при данных условиях, например, для моноклинной серы и газообразного атомарного хлора.

Смысл величин стандартного сродства и способ их использования можно проиллюстрировать, рассмотрев реакцию диссоциации молекул хлора

$$\frac{1}{2} Cl_2(г) = Cl(г), \tag{8.4}$$

для которой при 298,16° К и 1 *атм*

$$\mathbf{A}^{\ominus} = -25\,192 \ кал/г\cdot атом.$$

Если предположить, что система идеальна, то, согласно уравнению (7.26)

$$\mathbf{A}^{id} = -25\,192 - \sum_i \nu_i \mathbf{R}\, 298{,}16 \ln x_i =$$

$$= -25\,192 - \mathbf{R}\, 298{,}16 \ln x_{Cl_2}^{-1/2} x_{Cl}, \tag{8.5}$$

так что при истинном химическом равновесии, когда $\mathbf{A} = 0$,

$$\frac{x_{Cl}}{x_{Cl_2}^{1/2}} = e^{-25192/298{,}16\mathbf{R}} \approx e^{-40}. \tag{8.6}$$

Большое отрицательное значение стандартного сродства, таким образом, означает, что мольная доля атомов Cl в равновесии с молекулами Cl_2

при 25° С и 1 *атм* чрезвычайно мала и практически может быть принята равной нулю.

В системе, содержащей заметное количество атомарного хлора, мольная доля x_{Cl} больше своего равновесного значения. Сродство A в соответствии с (8.5) отрицательно, и, согласно неравенству де Донде,

$$\mathbf{A}v > 0, \tag{8.7}$$

скорость реакции также отрицательна. Это означает, что реакция (8.4) в этих условиях будет самопроизвольно протекать справа налево.

Рассмотрим реакцию образования HCl(г)

$$\frac{1}{2}H_2(г) + \frac{1}{2}Cl_2(г) \rightarrow HCl(г). \tag{8.8}$$

Для этой реакции

$$\nu_{H_2} = -\frac{1}{2}; \quad \nu_{Cl_2} = -\frac{1}{2}; \quad \nu_{HCl} = +1,$$

и из (7.34) и (7.80) следует, что после достижения равновесия при 25° С и $p = 1$ *атм*

$$\frac{x_{HCl}}{x_{H_2}^{1/2} x_{Cl_2}^{1/2}} = \exp[\mathbf{A}^{\ominus}/(298{,}16\mathbf{R})]. \tag{8.9}$$

Стандартное сродство, согласно таблице, равно 22769 *кал/моль* и

$$e^{22769/(298{,}16\mathbf{R})} \approx e^{40}.$$

Вследствие такого большого положительного значения стандартного сродства эта реакция протекает практически полностью (т. е. до исчерпания водорода или хлора).

Этот вывод неприложим к реакции образования йодистого водорода из йода и водорода

$$\frac{1}{2}H_2(г) + \frac{1}{2}J_2(т) \rightarrow HJ(г), \tag{8.10}$$

для которой стандартное сродство при 25° С и 1 *атм* равно —310 *кал/моль*.

Так как йод при этих условиях является твердым веществом и образует отдельную фазу, его мольная доля равна единице и константа равновесия равна

$$\frac{x_{HJ}}{x_{H_2}^{1/2}} = K = e^{-310/(298{,}16\mathbf{R})} = e^{-0{,}523} = 0{,}593,$$

что соответствует следующим значениям мольных долей водорода и йодистого водорода в состоянии равновесия:

$$x_{H_2} = 0{,}558; \quad x_{HJ} = 0{,}442.$$

Эти примеры иллюстрируют очень важную связь между стандартным сродством и положением равновесия реакции. Измерив мольные доли различных компонентов при равновесии (и их коэффициенты активности, если система неидеальна), с помощью (7.34) или (7.75) можно вычислить константу равновесия $K(T, p)$ и стандартное сродство (7.79). И наоборот, если известно стандартное сродство, можно рассчитать положение равновесия.

§ 4. РАСЧЕТ СТАНДАРТНОГО СРОДСТВА ДЛЯ РЕАКЦИИ, НЕ ВКЛЮЧЕННОЙ В ТАБЛИЦУ

В качестве примера можно рассмотреть реакцию

$$SO_2(г) + NO_2(г) = SO_3(г) + NO(г).$$

Значения стандартного сродства образования этих соединений приведены в таблице:

$$(I)\quad S_{\text{ромбич}} + O_2(г) = SO_2(г); \quad \mathbf{A}^{\ominus}_{SO_2} = 71790\ кал/моль;$$

$$(II)\quad \frac{1}{2}N_2(г) + O_2(г) = NO_2(г); \quad \mathbf{A}^{\ominus}_{NO_2} = 12390\ кал/моль;$$

$$(III)\quad S_{\text{ромбич}} + \frac{3}{2}O_2(г) = SO_3(г); \quad \mathbf{A}^{\ominus}_{SO_3} = 88520\ кал/моль;$$

$$(IV)\quad \frac{1}{2}N_2(г) + \frac{1}{2}O_2(г) = NO(г); \quad \mathbf{A}^{\ominus}_{NO} = 20719\ кал/моль.$$

Сложение (I) и (II) дает

$$S + 2O_2 + \frac{1}{2}N_2 = SO_2 + NO_2,$$

а сложение (III) и (IV)

$$S + 2O_2 + \frac{1}{2}N_2 = SO_3 + NO.$$

Взяв разность этих сумм

$$\{(III) + (IV)\} - \{(I) + (II)\},$$

получим

$$0 = -SO_2 - NO_2 + SO_3 + NO,$$

т. е. стехиометрическое уравнение рассматриваемой реакции. Стандартное сродство этой реакции, следовательно, равно

$$\mathbf{A}^{\ominus} = -\mathbf{A}^{\ominus}_{SO_2} - \mathbf{A}^{\ominus}_{NO_2} + \mathbf{A}^{\ominus}_{SO_3} + \mathbf{A}^{\ominus}_{NO} = 8401\ кал/моль. \qquad (8.11)$$

Аналогичным образом вычисляем

$$h^{\ominus}_{T,p} = \sum_i \nu_i (h^{\ominus}_{T,p})_i = -(h^{\ominus}_{T,p})_{SO_2} - (h^{\ominus}_{T,p})_{NO_2} + (h^{\ominus}_{T,p})_{SO_3} + (h^{\ominus}_{T,p})_{NO} =$$

$$= 9981\ кал/моль \qquad (8.12)$$

и

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,p} = s^{\ominus}_{T,p} = \sum_i \nu_i (s^{\ominus}_{T,p})_i = \frac{h^{\ominus}_{T,p} + \mathbf{A}^{\ominus}}{298{,}16} = -5{,}29\ кал/град \cdot моль. \qquad (8.13)$$

§ 5. ПРИМЕНЕНИЕ ТАБЛИЦЫ ЗНАЧЕНИЙ СТАНДАРТНОГО СРОДСТВА

Примеры, рассмотренные в § 3 и 4, ясно показывают всю важность таблиц стандартного сродства и стандартных теплот образования, с помощью которых можно рассчитать термодинамическое поведение почти неограниченного числа реакций.

Прежде чем перейти к детальному рассмотрению некоторых реакций в § 7, проиллюстрируем еще раз применение этих таблиц, ограничиваясь пока качественной стороной вопроса.

Например, если мы хотим выяснить, способен ли хлор к вытеснению йода из его соединений, можно в качестве типичного примера рассмотреть реакцию

$$HJ(г) + \frac{1}{2}Cl_2(г) \rightarrow HCl(г) + \frac{1}{2}J_2(г). \qquad (8.14)$$

Взяв значения стандартного сродства образования из табл. 8.1, находим

$$A^{\ominus} = 22769 - \frac{1}{2}(4630) + 310 = 20764 \text{ кал.}$$

При химическом равновесии, следовательно,

$$\frac{x_{HCl}x_{J_2}^{1/2}}{x_{HJ}x_{Cl_2}^{1/2}} = e^{20764/298{,}16R} \approx e^{35}.$$

Ясно, что концентрации HCl и J_2 при этих условиях будут во много раз больше, чем концентрации HJ и Cl_2, откуда можно заключить, что хлор будет вытеснять йод из йодистого водорода.

Рассматривая химическую устойчивость соединений, заметим, что большое положительное стандартное сродство образования означает, что соединение не будет самопроизвольно разлагаться в стандартных условиях на составляющие его элементы, так как реакция синтеза протекает практически нацело. Это не означает, однако, что соединение не будет разлагаться с образованием более устойчивого соединения.

В качестве примера можно рассмотреть перекись водорода. Стандартное сродство образования перекиси водорода при 25° С и 1 *атм* равно 31 470 *кал/моль*, и в этих условиях перекись водорода не разлагается самопроизвольно на водород и кислород. Однако перекись водорода почти полностью разлагается на воду и кислород, так как стандартное сродство реакции

$$H_2O_2(aq) = H_2O(ж) + \frac{1}{2}O_2(г)$$

равно

$$A^{\ominus} = -A^{\ominus}_{H_2O_2} + A^{\ominus}_{H_2O} + \frac{1}{2}A^{\ominus}_{O_2} = +25\,220 \text{ кал/моль},$$

т. е. является большой положительной величиной.

Качественные приложения такого рода особенно важны в органической химии. Необходимо, однако, подчеркнуть, что установленная при термодинамическом рассмотрении возможность протекания реакции еще не означает, что реакцию можно практически осуществить. Сродство указывает только на *тенденцию* в протекании реакции и ничего не говорит о кинетике реакции. Кроме того, в органической химии часто из одних и тех же исходных веществ могут образовываться несколько различных продуктов, так что для ускорения требуемой реакции обычно необходимо применять специфичный катализатор.

В качестве общего примера рассмотрим окисление ацетона. При этом по реакции

$$(CH_3)_2CO(ж) + \frac{3}{2}O_2(г) \rightarrow HCOOH(ж) + CH_3COOH(ж),$$

стандартное сродство которой равно 139 300 *кал*, могут образоваться муравьиная и уксусная кислоты.

Реакция

$$(CH_3)_2CO\,(ж) + \frac{3}{2}\,O_2\,(г) \rightarrow H_2O\,(ж) + CO\,(г) + CH_3COOH\ (ж),$$

стандартное сродство которой равно 146 100 *кал*, приводит к образованию окиси углерода, воды и уксусной кислоты. Кроме того, возможно образование метана, CO, CO_2 и воды по реакции

$$(CH_3)_2CO\,(ж) + \frac{3}{2}\,O_2\,(г) \rightarrow H_2O\,(ж) + CO\,(г) + CH_4\,(г) + CO_2\,(г)$$

со стандартным сродством 158 700 *кал*. Все эти реакции могут протекать практически нацело вследствие очень больших значений их сродства. Если желательно провести только одну из этих реакций и исключить другие, то необходимо использовать катализатор, специфичный для данного направления реакции окисления.

§ 6. ТАБЛИЦА ЗНАЧЕНИЙ СТАНДАРТНОГО СРОДСТВА ОБРАЗОВАНИЯ, СТАНДАРТНЫХ ТЕПЛОТ ОБРАЗОВАНИЯ И СТАНДАРТНЫХ ЭНТРОПИЙ

В табл. 8.1 приведены значения стандартного сродства образования некоторых наиболее важных химических веществ и изменения энтальпии, сопровождающие их образование при 25° С и давлении 1 *атм*.

Следует отметить, что стандартное сродство образования численно равно стандартной свободной энергии соединения, но имеет обратный знак.

В последнем столбце таблицы даны энтропии соединений. Эти величины определены главным образом калориметрически (см. гл. IX), но для некоторых газов они вычислены из спектроскопических данных (см. гл. X, § 3).

В тех немногих случаях, когда приводимые в таблице цифры относятся к образованию водного раствора, в качестве единиц концентрации используются моляльности, а не мольные доли. Расчет равновесия в растворах будет рассмотрен в гл. XX.

Таблица 8.1

Стандартное химическое сродство образования, стандартные теплоты образования и стандартные энтропии (в калориях) при $T = 298{,}16°$ К и $p = 1$ *атм*

I. Неорганические вещества

Вещество	Состояние	$h^{\ominus}_{T,p}$	$A^{\ominus}$	$s^{\ominus}$
А. Соединения металлов				
Ag	т	0	0	10,21
AgCl	т	— 30362	26224	22,97
AgJ	т	— 14910	15850	27,3
Ag_2O	т	— 7306	2586	29,09
AgCN	т	+ 34940	—39200	20,0
Ca	т	0	0	9,95
$CaCO_3$ (кальцит)	т	—288450	269780	22,2
$CaCO_3$ (арагонит)	т	—288490	269530	21,2
Cd	т	0	0	12,3
Cd	г	+ 26970	—18690	40,067
$CdCl_2$	т	— 93000	81880	28,3
CdO	т	— 60860	53790	13,1
CdS	т	— 34500	33600	17
Cu	т	0	0	7,96
CuCl	т	— 32500	28200	20,2
CuO	т	— 37100	30400	10,4

Вещество	Состояние	$h^{\ominus}_{T,p}$	$A^{\ominus}$	$s^{\ominus}$
$Cu(OH)_2$	т	—106100	85090	
$CuSO_4$	т	—184000	158200	27,1
Cu_2O	т	— 39840	34980	24,1
Fe	т	0	0	6,49
FeO	т	— 63700	58400	12,9
Fe_2O_3	т	—196500	177100	21,5
Fe_3O_4	т	—267000	242400	35,0
Hg	ж	0	0	18,5
Hg_2	г	+ 27100		
Hg_2Cl_2	т	— 63320	50350	46,8
Hg_2Br_2	т	— 49420	42714	50,9
Hg_2J_2 (желтая)	т	— 28910	26600	57,2
Hg_2SO_4	т	—177340	149120	47,98
HgO (красная)	т	— 21680	13990	17,2
HgO (желтая)	т	— 21560	13959	17,5
HgS (киноварь)	т	— 13900	11670	18,6
HgS (черная)	т	— 12900	11050	19,9
K	т	0	0	15,20
KCl	т	—104175	97592	19,76
KBr	т	— 93730	90630	23,05
KJ	т	— 78310	77030	24,94
KNO_3	т	—117760	93960	31,77
$KClO_3$	т	— 93500	69200	34,17
NH_4Cl	т	— 75380	48730	22,6
$(NH_4)_2SO_4$	т	—281860	215190	52,65
Na	т	0	0	12,48
NaCl	т	— 98232	91785	17,3
NaBr	т	— 86030	82660	
NaJ	т	— 68840	67380	
$NaNO_3$	т	—101540	87450	27,8
Na_2SO_4	т	—330900	302780	35,73
Pb	т	0	0	15,51
$PbCl_2$	т	— 85850	75040	32,6
$PbSO_4$	т	—219500	193890	35,2
PbO (красная)	т	— 52400	45250	16,2
PbO (желтая)	т	— 52070	45050	16,6
Pb_3O_4	т	—175600	147600	50,5
PbO_2	т	— 66120	52340	18,3
Sn	т	0	0	12,3
$SnCl_4$	ж	—130300	113300	61,8
SnO	т	— 68400	61500	13,5
SnO_2	т	—138800	—124200	12,5
Zn	т	0	0	9,95
ZnO	т	— 83170	76050	10,5
ZnS	т	— 48500	47400	13,8
$ZnCl_2$	т	— 99400	88255	25,9
$ZnSO_4$	т	—233880	208310	29,8
Б. Соединения неметаллов				
H_2	г	0	0	31,211
H	г	+ 52089	—48575	27,393
F_2	г	0	0	48,6
HF	г	— 64200	64700	41,47
HF	aq ($m = 1$)	— 78660	66080	—2,3
Cl_2	г	0	0	53,286
Cl	г	+ 29012	— 25192	39,457
HCl	г	— 22063	22769	44,617
Br_2	ж	0	0	36,4
Br_2	г	+ 7340	— 751	58,639
Br	г	+ 26710	— 19690	41,805
HBr	г	— 8660	12720	47,437
J_2	т	0	0	27,9

Таблица 8.1 (продолжение)

Вещество	Состояние	$h^{\ominus}_{T,p}$	$A^{\ominus}$	$s^{\ominus}$
J_2	г	+ 14876	— 4630	62,280
J	г	+ 25482	— 16766	43,184
HJ	г	+ 6200	— 310	49,314
O_2	г	0	0	49,003
O	г	+ 59159	— 54994	38,469
O_3	г	+ 34000	— 39060	56,8
H_2O	г	— 57798	54635	45,106
H_2O	ж	— 68317	56690	16,716
H_2O_2	aq ($m = 1$)	— 45680	31470	
S (ромбич.)	т	0	0	7,62
S (монокл.)	т	+ 71	—23	7,78
S	г	+ 53250	—43570	40,085
H_2S	г	— 4815	7892	49,15
SO_2	г	— 70960	71790	59,40
SO_3	г	— 94450	88520	61,24
H_2SO_4	aq ($m = 1$)	—216900	177340	4,1
Se (гексагон.)	т	0	0	10,00
Se	г	+ 48370	—38770	42,21
Te	т	0	0	11,88
Te	г	+ 47600	—38100	43,64
Te	ж	— 46840	28230	
N_2	г	0	0	45,767
N	г	+ 85566	—81476	36,615
NH_3	г	— 11040	3976	46,01
NO	г	+ 21600	—20719	50,339
NO_2	г	+ 8091	—12390	57,47
N_2O_4	г	+ 2309	—23491	72,73
N_2O	г	+ 19490	—24760	52,58
HNO_3	ж	— 41404	19100	37,19
P (белый)	т	0	0	10,6
P (красный)	т	— 4400		
P	г	+ 75180	—66710	39,98
PH_3	г	+ 2210	4360	50,2
As (серый)	т	0	0	8,4
As	г	+ 60640	— 50740	33,22
As_2O_5	т	—218600	184600	25,2
As_4O_6 (октаэдрич.)	т	—313940	275360	51,2
Sb	т	0	0	10,5
Sb	г	+60800	— 51100	43,06
Sb_2O_5	т	—234400	200500	29,9
Sb_4O_6	т	—336800	298000	58,8
C (графит)	т	0	0	1,360
C (алмаз)	т	+ 453	—685	0,583
CO	г	— 26416	32808	47,301
CO_2	г	— 94052	94260	51,061
CS_2	ж	+ 21000	—15200	36,10
HCN	г	+ 31200	—28700	48,23
HCN	aq ($m = 1$)	+ 25200	—26800	30,8
Si	т	0	0	4,47
SiO_2 (α-кварц)	т	—205400	192400	10,00
SiO_2 (кристобалит)	т	—205000	192100	10,19
$SiCl_4$	ж	—153000	136900	57,2

II. Органические вещества

Вещество	Формула	Состояние	$h^{\ominus}_{T,p}$	$A^{\ominus}$	$s^{\ominus}$	Литература
Углеводороды						
Метан	CH_4	г	—17889	12140	44,50	(a)
Этан	C_2H_6	г	—20236	7860	54,85	(a)
Пропан	C_3H_8	г	—24820	5614	64,51	(a)

Таблица 8.1 (продолжение)

Вещество	Формула	Состояние	$h^{\ominus}_{T,p}$	$A^{\ominus}$	$s^{\ominus}$	Литература
н-Бутан	C_4H_{10}	г	—29812	3754	74,10	(а)
н-Пентан	C_5H_{12}	г	—35000	1960	83,27	(а)
Этилен	C_2H_4	г	+12496	—16282	52,45	(а)
Пропилен	C_3H_6	г	+ 4879	—14990	63,80	(а)
1-Бутен	C_4H_8	г	+ 280	—17217	73,48	(а)
цис-2-Бутен	C_4H_8	г	— 1362	—16046	71,90	(а)
транс-2-Бутен	C_4H_8	г	— 2405	—15315	70,86	(а)
Изобутилен	C_4H_8	г	— 3343	—14582	70,17	(а)
1-Пентен	C_5H_{10}	г	— 5000	—18787	83,08	(а)
Ацетилен	C_2H_2	г	+54194	—50000	47,997	(а)
Метилацетилен	C_3H_4	г	+44319	—46313	59,30	(а)
Циклопентан	C_5H_{10}	ж	—25300	— 8700	48,82	(а)
Метилциклопентан	C_6H_{12}	ж	—33070	— 7530	59,26	(а)
Циклогексан	C_6H_{12}	ж	—37340	— 6370	48,85	(а)
Метилциклогексан	C_7H_{14}	ж	—45450	— 4860	59,26	(а)
Бензол	C_6H_6	г	+19820	—30989	64,34	(а)
		ж	+11718	—29756	41,30	(а)
Толуол	C_7H_8	г	+11950	—29228	76,42	(а)
		ж	+ 2867	—27282	52,48	(а)
о-Ксилол	C_8H_{10}	г	+ 4540	—29177	84,31	(а)
		ж	— 5841	—26370	58,91	(а)
м-Ксилол	C_8H_{10}	г	+ 4120	—28405	85,49	(а)
		ж	— 6075	—25730	60,27	(а)
п-Ксилол	C_8H_{10}	г	+ 4290	—28952	84,23	(а)
		ж	— 5838	—26310	59,12	(а)
Дурол	$C_6H_2(CH_3)_4$	т	—32570	—19000	58,7	(а)
Кумол	$C_6H_5CH(CH_3)_2$	ж	— 9848	—29708	66,87	(а)
Мезитилен	$C_6H_3(CH_3)_3$	ж	—15184	—24832	65,35	(а)
Дифенил	$C_6H_5C_6H_5$	т	+20870	—57400	49,2	(б)
Дифенилметан	$C_6H_5CH_2C_6H_5$	т	+19720	—63600	57,2	(б)
Трифенилметан	$(C_6H_5)_3CH$	т	+41760	—101400	74,6	(б)
Нафталин	$C_{10}H_8$	т	+15960	—45200	39,9	(б)
Антрацен	$C_{14}H_{10}$	т	+27600	—64800	49,6	(б)
Фенантрен	$C_{14}H_{10}$	т	+23100	—60000	50,6	(б)
Спирты						
Метанол	CH_3OH	г	—48100	38700	56,8	(а)
		ж	—57036	39750	30,3	(а)
Этанол	C_2H_5OH	г	—56240	40300	67,4	(а)
		ж	—66356	41770	38,4	(а)
1-Пропанол	C_3H_7OH	ж	—72860	40900	46,1	(б)
2-Пропанол	C_3H_7OH	ж	—76860	44000	43,0	(б)
1-Бутанол	C_4H_9OH	ж	—79610	40400	54,5	(б)
2-Метил-2-пропанол	$(CH_3)_3COH$	ж	—89410	47500	45,3	(б)
1-Пентанол	$C_5H_{11}OH$	ж	—86060	39100	60,9	(в)
2-Метил-2-бутанол	$C_2H_5COH(CH_3)_2$	ж	—96460	47700	54,8	(в)
Дифенилкарбинол	$(C_6H_5)_2CHOH$	т	—20380	—30700	57,3	(б)
Трифенилкарбинол	$(C_6H_5)_3COH$	т	+ 3960	—69700	78,7	(б)
Циклогексанол	$C_6H_{11}OH$	ж	—85600	34300	47,7	(б)
Этиленгликоль	CH_2OHCH_2OH	ж	—108580	77120	39,9	(а)
Глицерин	$CH_2OHCHOHCH_2OH$	ж	—159160	113600	49,7	(б)
Фенол	C_6H_5OH	т	—38370	11000	34,1	(в)
Тиофенол	C_6H_5SH	т			52,6	(е)
Пирокатехин	$C_6H_4(OH)_2$	т	—85570	51400	35,9	(б)
Резорцин	$C_6H_4(OH)_2$	т	—87570	53200	35,3	(б)
Гидрохинон	$C_6H_4(OH)_2$	т	—87570	52700	33,5	(б)
Кислоты						
Муравьиная	$HCOOH$	ж	—97800	82700	30,8	(а)
Уксусная	CH_3COOH	ж	—116400	93800	38,2	(а)
н-Масляная	C_3H_7COOH	ж	—128800	91500	54,1	(б)
Пальмитиновая	$C_{15}H_{31}COOH$	т	—215800	80000	113,7	(б)
d,l-Молочная	$CH_3CHOHCOOH$	ж	—161700	124300	45,9	(ж)

Таблица 8.1 (продолжение)

Вещество	Формула	Состояние	$h^{\ominus}_{T,p}$	$A^{\ominus}$	$s^{\ominus}$	Литература
Бензойная	C_6H_5COOH	т	—93210	60100	40,8	(б)
Фталевая	$C_6H_4(COOH)_2$	т	—189150	143600	49,7	(е)
Щавелевая	$COOHCOOH$	т	—197600	166800	28,7	(а)
Фумаровая	$COOHCHCHCOOH$	т	—194880	157230	39,7	(и)
Малеиновая	$COOHCHCHCOOH$	т	—189450	151320	38,1	(и)
Янтарная	$COOH(CH_2)_2COOH$	т	—225660	179360	42,0	(и)
Фталевый ангидрид	$C_6H_4(CO)_2O$	т	—110840	79800	42,9	(е)
Эфиры						
Метилформиат	$HCOOCH_3$	г		70850		(б)
Этилацетат	$CH_3COOC_2H_5$	ж	—112200	77300	62,0	(в)
Этилпропионат	$C_2H_5COOC_2H_5$	ж	—121950	79634	70,04	(к)
Диметиловый эфир	CH_3OCH_3	г	—44300	27300	63,72	(а)
Диэтиловый эфир	$C_2H_5OC_2H_5$	ж	—66100	28300	60,5	(б)
Альдегиды и кетоны						
Формальдегид	$HCHO$	г	—27700	26200	52,26	(а)
Ацетальдегид	CH_3CHO	г	—39760	31960	63,5	(а)
Ацетон	CH_3COCH_3	ж	—59200	37200	47,9	(б)
Бензофенон	$C_6H_5COC_6H_5$	т	—10000	—31400	58,6	(б)
1-2-Дибензоилэтан	$(C_6H_5CO)_2C_2H_4$	т	—65300	2500	77,6	(б)
Бензохинон	$C_6H_4O_2$	т	—45570	21600	38,9	(б)
Галоидсодержащие соединения						
Хлористый метил	CH_3Cl	г	—19580	13960	55,97	(а)
Хлористый метилен	CH_2Cl_2	г	—21000	14700	64,68	(а)
		ж	—27900	15000	42,7	(а)
Хлороформ	$CHCl_3$	г	—24000	16000	70,86	(а)
		ж	—31500	17100	48,5	(а)
Четыреххлористый углерод	CCl_4	г	—25500	15350	73,95	(а)
		ж	—33340	16430	51,25	(а)
Бромистый метил	CH_3Br	г	— 8200	5900	58,74	(а)
Бромоформ	$CHBr_3$	ж	—21800	16300	53,0	(а)
		г	+ 4900	— 5300	60,85	(а)
Йодистый метил	CH_3J	ж	— 2000	4900	38,9	(а)
Хлористый этил	C_2H_5Cl	г	—25100	12700	65,90	(а)
1,2-Дихлорэтан	$C_2H_4Cl_2$	ж	—39700	19200	49,84	(а)
Бромистый этил	C_2H_5Br	ж	—20400			(а)
1,2-Дибромэтан	$C_2H_4Br_2$	ж	—19300	4940	53,37	(а)
Четырехфтористый углерод	CF_4	г	—162500	151800	62,7	(а)
Фторбензол	C_6H_5F	ж	+ 9585	—31600	46,6	(з)
Хлорбензол	C_6H_5Cl	ж	+26685	—46200	47,2	(з)
Бромбензол	C_6H_5Br	ж	+10485	—26100	49,7	(з)
Йодбензол	C_6H_5J	ж	+34485	—49400	49,1	(з)
Фосген	$COCl_2$	г	—53300	50310	69,13	(а)
Азотсодержащие соединения						
Метиламин	CH_3NH_2	г	— 6700	— 6600	57,73	(а)
Диметиламин	$(CH_3)_2NH$	г	— 6600	—14100	65,30	(а)
Ацетонитрил	CH_3CN	ж	+12700	—24000	34,5	(а)
Аминоуксусная кислота	$CH_2(NH_2)COOH$	т	—126330	88619	26,1	(а)
Мочевина	$CO(NH_2)_2$	т	—79634	47120	25,0	(а)
Нитробензол	$C_6H_5NO_2$	ж	+ 2680	—33900	53,6	(е)
Анилин	$C_6H_5NH_2$	ж	+ 7340	—35400	45,8	(б)
о-Нитроанилин	$C_6H_4NH_2(NO_2)$	т	— 4600	—41400	42,1	(б)
м-Нитроанилин	$C_6H_4NH_2(NO_2)$	т	— 5600	—40400	42,1	(б)
п-Нитроанилин	$C_6H_4NH_2(NO_2)$	т	— 9600	—36400	42,1	(б)
о-Динитробензол	$C_6H_4(NO_2)_2$	т	+ 1000	—49400	51,7	(б)
т-Динитробензол	$C_6H_4(NO_2)_2$	т	— 5200	—42900	52,8	(б)

Таблица 8.1 (окончание)

Вещество	Формула	Состояние	$h^{\ominus}_{T,p}$	$A^{\ominus}$	$s^{\ominus}$	Литература
Трифениламин	$(C_6H_5)_3N$	т	+58700	—120500	73,0	(б)
Дициан	C_2N_2	г	+73600	—70810	57,86	(а)
Углеводы						
α-d-Глюкоза	$C_6H_{12}O_6$	т	—305730	218720	50,7	(и)
l-Сорбоза	$C_6H_{12}O_6$	т	—303500	217100	52,8	(л)
β-Лактоза	$C_{12}H_{22}O_{11}$	т	—533800	373700	92,3	(м)
α-d-Галактоза	$C_6H_{12}O_6$	т	—307100	219600	49,1	(л)
Сахароза	$C_{12}H_{22}O_{11}$	т	—533400	371600	86,1	(в)
Гетероциклические соединения						
Пиридин	C_5H_5N	ж	+17920	—37300	42,8	(е)
Хинолин	C_9H_7N	ж	+35650	—63200	51,9	(е)
1,4-Диоксан	$C_4H_8O_2$	ж	—95800	56300	47,0	(г)
Тиофен	C_5H_5S	ж	+16400	— 26300	42,2	(г)
Аденин	$C_5H_3N_4NH_2$	т	+21670	— 70420	36,1	(д)
Гипоксантин	$C_5H_4N_4O$	т	—27630	— 17250	34,8	(д)
Гуанин	$C_5H_5N_5O$	т	—45090	— 10220	38,3	(д)
Ксантин	$C_5H_4N_4O_2$	т	—91810	40730	38,5	(д)
Мочевая кислота	$C_5H_4N_4O_3$	т	—148980	91460	41,4	(д)

(1) Неорганические вещества

Selected values of chemical thermodynamyc properties. Bureau of Standards. Washington, 1947—1952).

(2) Органические соединения

а. Selected values of chemical thermodynamics properties. Bureau of Standards (Washington, 1947—1952); Selected properties of hydrocarbons (A. P. J. project **44**), Bureau of Standards (Washington, 1946—1952).
б. G. S. Parks, H. M. Huffman. The free energies of some organic compounds (1932) [35].
в. G. S. Parks, H. M. Huffman, M. Barmore. J. Amer. Chem. Soc., **55**, 2733 (1933).
г. C. J. Jacobs, G. S. Parks. J. Amer. Chem. Soc., **56**, 1513 (1934).
д. R. D. Stiehler, H. M. Huffman. J. Amer. Chem. Soc., **57**, 1741 (1935).
е. G. S. Sachs, S. S. Todd, W. A. Moore. J. Amer. Chem. Soc., **58**, 398 (1936).
ж. G. S. Parks, S. B. Thomas, D. W. Light. J. Chem. Phys., **4**, 64 (1936).
з. D. R. Stull. J. Amer. Chem. Soc., **59**, 2726 (1937).
и. H. M. Huffman, S. W. Fox. J. Amer. Chem. Soc., **60**, 1400 (1938).
к. H. Essex, M. Sandholzer. J. Phys. Chem., **42**, 317 (1938).
л. G. M. Jack, G. Stegeman. J. Amer. Chem. Soc., **63**, 2121 (1941).
м. A. G. Anderson, G. Stegeman. J. Amer. Chem. Soc., **63**, 2119 (1941).

§ 7. РАЗЛОЖЕНИЕ ГЕКСАНА

В заключение этой главы рассмотрим разложение гексана [1].
Гексан может разлагаться различными способами:

(1) $C_6H_{14} \rightarrow CH_4 + C_5H_{10}$;
(2) $2C_6H_{14} \rightarrow C_{12}H_{26} + H_2$;
(3) $2C_6H_{14} \rightarrow C_7H_{16} + C_5H_{12}$;

[1] H. S. Taylor, J. Turkevich, Trans. Faraday Soc., **35**, 921 (1939).

(4) $C_6H_{14} \rightarrow 6C + 7H_2$;
(5) $C_6H_{14} \rightarrow C_6H_{12} + H_2$;
(6) $C_6H_{14} \rightarrow C_6H_{12}$ (цикл.) $+ H_2$;
(7) $C_6H_{14} \rightarrow C_5H_9 \cdot CH_3$ (цикл.) $+ H_2$;
(8) $C_6H_{14} \rightarrow C_6H_{10}$ (цикл.) $+ 2H_2$;
(9) $C_6H_{14} \rightarrow C_6H_6 + 4H_2$.

Стандартное сродство каждой из этих реакций можно рассчитать, располагая значениями сродства образования участвующих в ней соединений. Если известна зависимость сродства образования этих соединений от температуры, то стандартное сродство реакции можно также рассчитать при различных температурах. Температурные зависимости стандартного сродства образования (в калориях) интересующих нас углеводородов в области температур 300—1000° К и при давлении 1 *атм* имеют вид:

метан	$A^\ominus = 19\,050 - 22{,}6T$
насыщенные нормальные углеводороды C_nH_{2n+2}	$A^\ominus = 10\,550 + 5890n - 25{,}2nT + 2{,}2T$
этилен	$A^\ominus = -10\,770 - 16{,}9T$
этилены C_nH_{2n} с двойной связью в концевом положении	$A^\ominus = -20\,321 + 5835n + 33{,}26T - 24{,}52nT$
циклогексан	$A^\ominus = 32\,000 - 135{,}5T$
метилциклопентан	$A^\ominus = 22\,600 - 88{,}2T$
циклогексен	$A^\ominus = 3300 - 104{,}1T$
циклогексадиен	$A^\ominus = -23\,470 - 72{,}9T$
бензол	$A^\ominus = -17\,900 - 41{,}7T$.

Из значений стандартного сродства образования легко вычислить стандартное сродство реакций (1)—(9). Подробные выкладки предоставляется произвести читателю. Результаты вычислений приведены в таблице:

Уравнение для стандартного сродства	K (T, p) при 1 *атм*	
	300° К	700° К
(1) $A^\ominus = -17986 + 37{,}06\,T$	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{2}$
(2) $A^\ominus = -10550 - 2{,}2\,T$	$6{,}2 \cdot 10^{-9}$	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$
(3) $A^\ominus = 0$	1	1
(4) $A^\ominus = -45890 + 149\,T$	$1{,}4 \cdot 10^{-1}$	$1{,}7 \cdot 10^{18}$
(5) $A^\ominus = -31201 + 35{,}13\,T$	$9 \cdot 10^{-16}$	$9 \cdot 10^{-3}$
(6) $A^\ominus = -13890 + 13{,}5\,T$	$6{,}8 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-2}$
(7) $A^\ominus = -23290 + 60{,}8\,T$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{6}$
(8) $A^\ominus = -42590 + 44{,}9\,T$	$6{,}5 \cdot 10^{-22}$	$3{,}2 \cdot 10^{-4}$
(9) $A^\ominus = -63790 + 107{,}3\,T$	$8 \cdot 10^{-24}$	$3{,}5 \cdot 10^{3}$

Интересно оценить долю гексана, разлагающегося по каждому из возможных направлений, как функцию от температуры [1]. Это легко сделать, рассчитав по (7.80) константу равновесия и используя закон действующих

[1] Приведенные далее расчеты предполагают подавление всех реакций, кроме одной. Определение реального равновесного состава газовой смеси при наличии нескольких одновременно протекающих независимых реакций требует совместного решения всех уравнений, связывающих мольные доли компонентов смеси в равновесии. См., например, Я. М. Буждан, Н. М. Акимутин. Изв. СО АН СССР, серия хим., № 11, вып. 3, 61 (1963). (Прим. ред.)

масс Гульдберга и Вааге. Так, например, для реакции (6) при 700° К получим [2]

$$K(T, p) = \frac{x_{C_6H_{12}(\text{цикл.})} z_{H_2}}{x_{C_6H_{14}}} = \frac{\varepsilon^2}{1-\varepsilon^2} = 4{,}1 \cdot 10^{-2},$$

откуда

$$\varepsilon = 0{,}20.$$

Таким же образом определяют степень диссоциации ε при других температурах. Полученные результаты представлены графически на рисунке.

Рассмотрение этого рисунка приводит к следующим выводам:

1. Две молекулы парафина не реагируют друг с другом с образованием высшего парафина и выделением водорода. Этот результат согласуется с экспериментальными данными.

2. Превращение *н*-гексана в бензол идет в заметной степени, начиная с 550° К; при 600° К и атмосферном давлении равновесие полностью смещено в сторону образования бензола.

3. Дегидрирование гексана в гексен или в циклогексен (реакции 5 и 6) становится заметным при температуре около 800° К. Но дегидрирование до метилциклопентана (реакция 7) термодинамически возможно уже при температуре 350° К. Этому результату, однако, не следует придавать слишком большого значения, так как сродство образования метилциклопентана известно с меньшей точностью, чем для других парафинов. Эти три реакции едва ли повлияют на процесс синтеза ароматических соединений, так как этилены и циклопарафины выше 550° К термодинамически неустойчивы по отношению к ароматическим углеводородам и при этой температуре самопроизвольно разлагаются с образованием ароматических соединений. Эти реакции при температуре выше 550° К могут, следовательно, являться лишь промежуточными стадиями реакции (9).

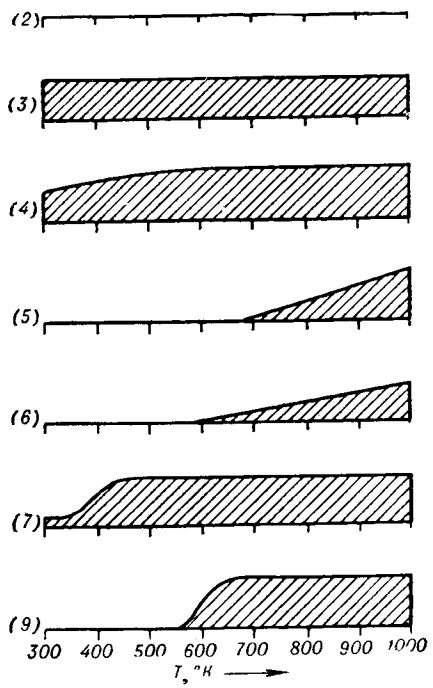


Рис. 8.1. Доля разложившегося гексана в зависимости от абсолютной температуры (по H. S. Taylor. J. Turkevich, Trans. Faraday Soc., **35**, 921 (1939).

4. Крекинг на два парафина (реакция 3) и разложение на углерод и водород (реакция 4) могут протекать в заметной степени в той же области температур, в которой происходит ароматизация.

Таким образом, термодинамика утверждает, что в интервале температур 500—700° К возможны только два процесса: или превращение парафинов в ароматические соединения, или крекинг. Термодинамика не может сказать, какая из этих реакций будет протекать в действительности. Подобрав подходящий катализатор, реакцию фактически можно провести в любом из этих двух направлений.

[2] Пусть n — число молей первопачально имевшегося гексана. Тогда

$$K(T, p) = \frac{n^2\varepsilon^2}{n(1-\varepsilon)[n(1-\varepsilon)+2n\varepsilon]} = \frac{\varepsilon^2}{1-\varepsilon^2}. \quad (\textit{Прим. ред}).$$

ГЛАВА IX

ТЕПЛОВАЯ ТЕОРЕМА НЕРНСТА

§ 1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В гл. IV, § 3 мы видели, что калориметрические измерения в сочетании с определением сродства при одной температуре позволяют рассчитать сродство при всех температурах.

Выясним теперь, можно ли рассчитать сродство при любой температуре, исходя только из калориметрических данных. Из уравнения (4.3)

$$-\mathrm{A} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,\,p} - T\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,\,p} \tag{9.1}$$

видно, что, поскольку $\partial H / \partial \xi$ измеряется калориметрически, задача состоит в калориметрическом определении $\partial S / \partial \xi$. Так как

$$\frac{\partial S}{\partial \xi} = \sum_i \nu_i \frac{\partial S}{\partial n_i} = \sum_i \nu_i s_i, \tag{9.2}$$

где s_i — парциальная мольная энтропия i-го компонента, задача была бы полностью разрешена, если бы можно было измерить калориметрически парциальную мольную энтропию каждого компонента, участвующего в реакции. Для большинства систем, которые мы будем здесь рассматривать, парциальную мольную энтропию можно приравнять к мольной энтропии соединения в чистом состоянии.

§ 2. КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТРОПИИ ХИМИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ

Рассмотрим однокомпонентную систему, мольную энтропию которой мы хотим определить калориметрически. Из основного уравнения (3.5)

$$dS = \frac{dQ}{T} + \frac{dQ'}{T} \tag{9.3}$$

видно, что термодинамика позволяет рассчитывать не абсолютные значения энтропии, а только ее изменения. Чтобы приписать энтропии определенное значение, необходимо ввести условие, определяющее нуль энтропии. Условия, определяющие нуль энтропии для различных веществ, не

могут быть совершенно произвольными, так как сумма

$$\sum_i \nu_i s_i = \frac{\partial S}{\partial \xi}$$

должна иметь значение, не зависящее от соглашения о нуле энтропии.

Чтобы приписать определенное значение энтропии вещества, необходимо дальнейшее обсуждение статистического определения энтропии, приведенного в гл. III, § 9. Прежде всего заметим, что это определение не содержит в явной форме какой-либо произвольной постоянной и, кроме того, так как число квантовых состояний больше или равно единице, энтропия всегда положительна.

Когда температура вещества и его внутренняя энергия понижаются, число достижимых квантовых состояний также уменьшается. Во многих случаях число квантовых состояний уменьшается до единицы при абсолютном нуле и поэтому в соответствии с (3.45) можно считать энтропию равной нулю при 0° К. Произвольную постоянную, которая кажется отсутствующей в (3.45), на самом деле устранить нельзя, так как для распознавания отличных друг от друга квантовых состояний можно применить различные критерии. Здесь мы не будем учитывать квантовые состояния ядер атомов и квантовые состояния, обусловленные наличием изотопов. Это оправдывается тем, что рассматриваемые нами превращения не затрагивают эти состояния [1].

Таким образом, энтропию большинства кристаллических веществ можно считать равной нулю при нуле абсолютной температуры. Из этого общего правила имеются исключения, например CO (см. стр. 197). В кристалле CO молекулы способны находиться в состояниях с несколькими различными ориентациями даже при самых низких достигаемых экспериментально температурах. Энтропия стекол и аморфных твердых тел также не равна нулю при 0° К. Вместе с тем энтропия гелия при 0° К равна нулю, хотя гелий при этой температуре и давлении 1 *атм* находится в жидком состоянии.

То, что энтропию большинства веществ можно положить равной нулю при 0° К, мы будем рассматривать как содержание теоремы Нернста [2]. Возможны и другие, более общие формулировки, основанные, например, на невозможности достижения абсолютного нуля температур посредством конечного числа операций, но в настоящей книге они не используются, и мы не будем далее углубляться в этот вопрос. Необходимо, однако, помнить, что в каком бы виде ни формулировалась теорема Нернста, пределы ее применимости должны исследоваться методами статистической механики [3].

Интегрируя (9.3) от абсолютного нуля до температуры T, получим

$$S = S(0) + \int_0^T \frac{dQ + dQ'}{T}. \qquad (9.4)$$

---

[1] См. Гугенгейм [26′], стр. 157.

[2] Правильнее было бы сформулировать тепловую теорему Нернста следующим образом: изменение энтропии в любом физико-химическом процессе, протекающем при абсолютном нуле температуры с участием совершенных кристаллических веществ, равно нулю. Из этой формулировки вытекает, что элементарным кристаллическим веществам при $T = 0$ можно приписать любое значение энтропии, в частности, их энтропию можно положить равной нулю. Таким образом, энтропии всех веществ отсчитываются от суммы энтропий составляющих их элементов в кристаллическом состоянии при абсолютном нуле температуры, которая условно принята равной нулю. (*Прим. ред.*)

[3] См. особенно Фаулер и Гуггенгейм [20], гл. V; F. Simon, Erg. Naturw., **9**, 222 (1930).

Так как абсолютный нуль недостижим, этот интеграл фактически является пределом интеграла $\int_{T^*}^{T} \frac{dQ + dQ'}{T}$ при $T^* \to 0$.

Если предположить, что к рассматриваемому соединению применима теорема Нернста, то

$$S(0) = 0 \tag{9.5}$$

и

$$S = \int_{0}^{T} \frac{dQ + dQ'}{T}. \tag{9.6}$$

Путь, по которому производится интегрирование, несуществен, так как S является функцией состояния. В общем случае, однако, при температуре T вещество находится в ином физическом состоянии, чем при 0° К, так что путь интегрирования может включать одно или несколько фазовых превращений. Метод интегрирования будет описан ниже.

В качестве примера выберем вещество, которое при температуре T и давлении p является жидкостью; пусть температура плавления вещества при данном давлении равна T_f.

Если повышать температуру одного моля рассматриваемого вещества при постоянном давлении от 0 до T_f, то, так как система является однородной и однофазной, dQ' будет равно нулю (см. гл. III, § 4), и

$$\int_{0}^{T_f} \frac{dQ + dQ'}{T} = \int_{0}^{T_f} \frac{c_p\, dT}{T}, \tag{9.7}$$

где $c_p^{\text{т}}$ есть мольная теплоемкость твердого вещества при постоянном давлении. Вещество плавится при температуре T_f. При этой температуре и давлении p твердая и жидкая фазы находятся в равновесии, $A = 0$, и, следовательно, $dQ' = 0$. В то же время

$$dQ = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,\, p} d\xi.$$

Если плавится один моль вещества, то $\Delta\xi = 1$ и поглощенная теплота равна мольной теплоте плавления вещества $\Delta_f h$. Соответствующий вклад в энтропию равен

$$\Delta_f h \,/\, T_f. \tag{9.8}$$

Между T_f и T мы снова имеем дело с однородной однокомпонентной системой, и изменение энтропии при нагревании от T_f до T равно

$$\int_{T_f}^{T} \frac{c_p^{\text{ж}}}{T}\, dT, \tag{9.9}$$

где $c_p^{\text{ж}}$ — мольная теплоемкость жидкости.

Энтропия жидкости будет, следовательно, равна

$$s^{\text{ж}} = \int_{0}^{T_f} \frac{c_p^{\text{т}}}{T}\, dT + \frac{\Delta_f h}{T_f} + \int_{T_f}^{T} \frac{c_p^{\text{ж}}}{T}\, dT. \tag{9.10}$$

Аналогичным образом необходимо учесть энтропию испарения, если вещество при данных температуре и давлении находится в газообразном

состоянии. В этом случае

$$s^{\text{г}} = \int_0^{T_f} \frac{c_p^{\text{т}}}{T} dT + \frac{\Delta_f h}{T_f} + \int_{T_f}^{T_e} \frac{c_p^{\text{ж}}}{T} dT + \frac{\Delta_e h}{T_e} + \int_{T_e}^{T} \frac{c_p^{\text{г}}}{T} dT, \qquad (9.11)$$

где $\Delta_e h$ — скрытая теплота испарения, а $c_p^{\text{г}}$ — теплоемкость газа при постоянном давлении. Если рассматриваемое соединение не является при абсолютном нуле идеальным кристаллом, к (9.10) или (9.11) необходимо добавить соответствующий член $s(0)$ [1].

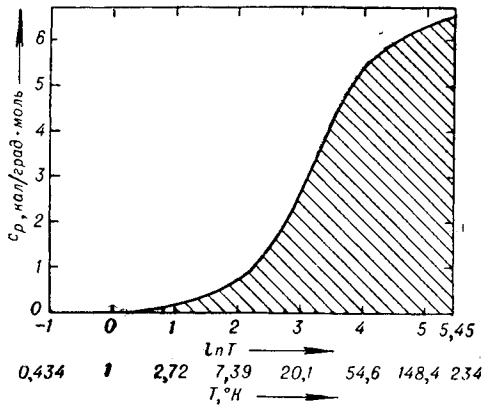
Рассмотрим теперь, каким образом можно вычислить различные члены, входящие в (9.10) и (9.11).

Скрытые теплоты $\Delta_f h$ и $\Delta_e h$ можно непосредственно измерить в калориметре. Интегралы от c_p / T можно вычислить несколькими способами. Выбор метода до некоторой степени зависит от рассматриваемого вещества.

а. **Графическое интегрирование.** Если c_p известна как функция температуры, $\int_0^T \frac{c_p}{T} dT$ можно найти графически, определяя площадь под кривой, построенной в координатах $(c_p / T) - T$, между точками $T = 0$ и $T = T$. Так как нижним пределом интегрирования является абсолютный нуль, часто применяют небольшое видоизменение. При $T \to 0$ c_p быстро падает до нуля, что позволяет вычислить интеграл

$$\int_0^T \frac{c_p}{T} dT = \int_{-\infty}^{\ln T} c_p \, d \ln T. \qquad (9.12)$$

Последний интеграл удобнее тем, что T в знаменателе отсутствует; это делает графическое интегрирование при малых значениях T точнее. Как пример применения этого метода на рисунке изображена зависимость c_p от $\ln T$ для твердой ртути [2].



Графическое определение энтропии твердой ртути.

б. **Численный метод.** Интегралы легко вычисляются, если мольную теплоемкость c_p можно определить в виде ряда по возрастающим степеням T. Если, например,

$$c_p = a + bT + cT^2 + \ldots,$$

то

$$\int_{T_0}^{T} \frac{c_p}{T} dT = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{1}{2} c(T^2 - T_0^2) + \ldots \qquad (9.13)$$

---

[1] В общем случае необходимо учитывать также фазовые переходы в твердом состоянии; при наличии одного фазового перехода интеграл $\int_0^{T_f} \frac{c_p^{\text{т}} dT}{T}$ разбивается на два, и добавляется член, соответствующий энтропии перехода. (*Прим. ред.*)

[2] По A. Magnus, Lehrbuch der Thermodynamik (Leipzig, 1929) и Улиху [46], стр. 192.

Этот метод применим, однако, только при достаточно высоких T и T_0. Его часто используют в той области температур, в которой вещество газообразно. Уравнения для теплоемкостей некоторых распространенных газов были приведены в табл. 2.2.

в. **Экстраполяция.** Обычно удается относительно легко измерить теплоемкости при температурах выше приблизительно 90° К, но получение точных данных при более низких температурах сопряжено уже с существенными трудностями. Поэтому для вычисления той части интеграла, которая соответствует очень низким температурам, часто приходится прибегать к экстраполяции. Общий метод экстраполяции будет обсужден в гл. XII, здесь мы отметим лишь полезный эмпирический способ, предложенный Келли, Парксом и Хуффманом [1] для органических соединений. Эти авторы нашли, что теплоемкости органических соединений тесно связаны с их молекулярной структурой. В частности, они показали, что если известна теплоемкость c_p^0 какого-нибудь одного вещества, то теплоемкость другого вещества с аналогичной молекулярной структурой выражается уравнением

$$c_p = (A + BT)\, c_p^0, \tag{9.14}$$

где A и B — постоянные, которые могут быть определены из известных значений c_p при двух температурах в области от 90 до 120° К. Например, теплоемкости, а следовательно, и энтропии алифатических углеводородов могут быть вычислены с достаточной точностью, если для одного из них известна теплоемкость вплоть до 20° К, а теплоемкости других углеводородов измерены при двух или более температурах в области 90—120° К.

Примеры.

Энтропия газообразного CO_2 в точке сублимации.

Энтропия газообразного CO_2 при 1 *атм* и температуре сублимации 194,67° К равна

$$s^{\text{г}}_{CO_2}(T = 194{,}67°,\ p = 1\ атм) = \int_0^{194{,}67} \frac{c_p^{\text{т}}\, dT}{T} + \frac{\Delta_s h}{194{,}67}$$

где $\Delta_s h$ — теплота сублимации, составляющая при данной температуре 6030 *кал/моль*; энтропия сублимации, следовательно, равна

$$\Delta_s h \,/\, 194{,}67 = 30{,}98\ кал/град \cdot моль.$$

Разобьем интеграл на две части:

1. $\int_0^{15} \frac{c_p^{\text{т}}}{T}\, dT$. Этот интеграл можно рассчитать теоретически по способу, описанному в гл. XII, § 5. Его значение равно 0,190 *кал/град·моль*.

2. $\int_{15}^{194{,}67} \frac{c_p^{\text{т}}}{T}\, dT$. Этот интеграл находят измерением теплоемкости с последующим графическим интегрированием. Результат равен 16,33 *кал/град·моль*

Сложив эти три составляющие, находим

$$s^{\text{г}}_{CO_2}(194{,}67°;\ 1) = 47{,}50 \pm 0{,}10\ кал/град \cdot моль.$$

Если мы хотим определить энтропию CO_2 в состоянии идеального газа, к полученной цифре необходимо добавить поправочный член, равный 0,09 *кал/град·моль*. Способ расчета этой поправки будет рассмотрен в гл. XI, § 3. Полученную величину 47,59 ± 0,10 *кал/град · моль* можно назвать, в соответствии с терминологией, введенной в гл. VII, стандартной энтропией CO_2 при давлении 1 *атм* и температуре 194,67° К.

---

[1] Паркс и Хуффман [35].

Энтропия пара этилового спирта при нормальной температуре кипения.

Энтропия этилового спирта складывается из следующих величин (в *кал/град·моль*):

0—16° К, экстраполяция	0,45
16—158,5° К, кристалл	16,2
Плавление 1200/158,5	7,57
158,5—298,16° К, жидкость	14,18
0° К (кристалл) — 298,16° К (жидкость)	38,4±0,3
298,16°—351,5° К, жидкость	4,9±0,005
Испарение 9255/351,5	26,33±0,03
Энтропия реального газа при т. кип. и 1 *атм*	69,63±0,3
Поправка на неидеальность газа	0,14
Энтропия идеального газа при т. кип. и 1 *атм*	69,8±0,3 *кал/град·моль*

Энтропия бутана.

Теплоемкость бутана определена только до 67° К, поэтому для вычисления его энтропии применим метод Келли, Паркса и Хуффмана.

Между 0 и 67° К используем уравнение

$$c_p = (A + BT)c_p^0,$$

где A и B — константы, а c_p^0 — теплоемкость алифатического соединения, выбранного в качестве стандарта.

Энтропию бутана можно, таким образом, найти, суммируя следующие величины (в *кал/град·моль*):

0°—67° К, экстраполяция	7,78±0,7	
67°—134,1° К, кристалл — графическое интегрирование	16,23	
Плавление 1044,3/134,1	7,79	±0,2
134,1°—272,5° К, жидкость	20,36	
Испарение 5324/272,5	20,44±0,2	
272,5°—298,1° К (средняя $c_p^г$ =21,6)	1,95	
Поправка на неидеальность	0,14	
Общая энтропия идеального газа при 1 *атм* и 298,1°К	74,69 ± 1,0	*кал/град·мол.*

Табл. 8.1 содержит значения стандартных энтропий ряда важных химических соединений. В ней приведены мольные энтропии реальных веществ при давлении 1 *атм* и температуре 25° С, причем в случае газов внесены поправки на неидеальность.

В следующих главах (X и XIV) будут даны примеры использования теоремы Нернста при расчете констант равновесия в гомогенных и гетерогенных системах. Далее будет показано также (гл. X, § 3), каким образом энтропии газов, молекулы которых имеют простое строение, могут быть рассчитаны статистическим методом.

В заключение этой главы приведем несколько качественных соображений.

§ 3. ПРИБЛИЖЕННЫЕ РАСЧЕТЫ, ОСНОВАННЫЕ НА ТЕОРЕМЕ НЕРНСТА

Рассмотрим сначала реакции между твердыми фазами. Если стандартные энтропии участвующих в реакции веществ неизвестны, то, пользуясь тем, что, как показывают наблюдения, для большинства реакций между твердыми веществами

$$|\partial H / \partial \xi| \gg T|\partial S / \partial \xi|, \qquad (9.15)$$

в качестве первого грубого приближения можно принять

$$\mathbf{A} \approx -\partial H / \partial \xi. \qquad (9.16)$$

Рассмотрение табл. 8.1 показывает, что стандартные энтропии твердых веществ имеют приблизительно одинаковое значение, так что для реакции между ними величина $298 \cdot (\partial S / \partial \xi)$ имеет порядок тысяч калорий на моль, в то время как теплоты этих реакций обычно имеют порядок десятков тысяч калорий. Поэтому (9.16) в первом приближении обычно справедливо. Необходимо, однако, отметить, что (9.16) нельзя использовать в тех случаях, когда теплота реакции мала, например для аллотропных переходов.

Для реакций, в которых участвуют жидкости и газы, количественные расчеты, основанные на уравнении (9.1), при отсутствии данных о стандартных энтропиях, очевидно, невозможны. Однако в связи с тем, что энтропии плавления и сублимации положительны, можно ожидать, что для реакций, в которых твердые вещества превращаются в жидкие или газообразные продукты, $\partial S / \partial \xi$ будет положительной величиной. Это является причиной того, что сродство реакции

$$C + FeO \rightarrow CO + Fe,$$

при которой образуется газообразное вещество, и других подобных реакций возрастает с повышением температуры, в результате чего при достаточно высокой температуре окислы всех металлов восстанавливаются углеродом. По этой же причине сродство реакции, подобной

$$Fe + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow FeO,$$

уменьшается с ростом температуры [1].

Подобным же образом можно заключить, что $\partial S / \partial \xi$ обычно положительна для всех реакций диссоциации и для реакций, при которых общее число молекул увеличивается. Сродство таких реакций, следовательно, возрастает с повышением температуры.

Таким образом, если известно, что сродство реакции при данной температуре отрицательно, то во многих случаях можно качественно предсказать, будет ли повышение (или понижение) температуры благоприятствовать протеканию реакции.

---

[1] Более подробное обсуждение вопроса о восстановлении окислов см. Ри [39]; см. также C. W. Dannatt, H. J. Ellingham, Discussions of the Faraday Soc., 1948, № 4, стр. 126; M. J. N. Pourbaix, C. M. Rorivé-Bouté, там же, стр. 139.

ГЛАВА X

ИДЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

§ 1. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Определим *идеальный газ* как любой газ, подчиняющийся следующим законам:

закону Джоуля: внутренняя энергия (u) одного моля газа зависит только от абсолютной температуры. Энергия n молей, следовательно, равна

$$U = nu(T); \tag{10.1}$$

закону Бойля: при постоянной температуре объем V, занимаемый данным числом молей газа, изменяется обратно пропорционально давлению p, т. е.

$$V = n\frac{f(T)}{p}, \tag{10.2}$$

где $f(T)$ — функция, не зависящая от природы газа.

Покажем теперь, что эти два закона приводят к следующему уравнению состояния идеального газа:

$$\boxed{pV = n\mathrm{R}T,} \tag{10.3}$$

где R — *газовая постоянная.*

Допустим, что в газе никакие химические реакции не протекают. Разделив обе части первого из уравнений (4.49) на общее число молей газа n, получим

$$ds = \frac{du + pdv}{T} = \frac{c_v}{T}dT + \frac{p}{T}dv, \tag{10.4}$$

где c_v — мольная теплоемкость при постоянном объеме, определяемая соотношением

$$c_v = \frac{du}{dT}. \tag{10.5}$$

Как видно из (10.1), теплоемкость c_v зависит только от температуры. Уравнение (10.4) есть полный дифференциал s при независимых переменных T и v, поэтому

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{c_v}{T}; \qquad \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \frac{p}{T}.$$

Дифференцируя первое из этих уравнений по v, а второе по T, и вспомнив, что значение второй производной не зависит от порядка дифференцирования, получим, используя (10.2),

$$\partial\left(\frac{c_v}{T}\right)\Big/\partial v = \partial\left(\frac{p}{T}\right)\Big/\partial T = \partial\left[\frac{f(T)}{Tv}\right]\Big/\partial T.$$

Но так как c_v / T не зависит от v, первая из этих производных равна нулю и

$$\partial\left[\frac{f(T)}{T}\right]\Big/\partial T = 0.$$

Отсюда следует, что $f(T) / T$ есть некая постоянная величина. Она называется *газовой постоянной* **R** и подобно $f(T)$ имеет одно и то же значение для всех газов. Замена в (10.2) $f(T) / T$ на **R** приводит к уравнению состояния идеального газа (10.3).

Численные значения постоянной **R**, выраженные в различных единицах, приведены ниже:

$$\begin{aligned}\mathbf{R} &= 0{,}08205\ л\cdot атм/град\cdot моль = \\ &= 62\,360\ см^3\cdot мм\ \mathrm{Hg}/град\cdot моль = \\ &= 8{,}314\times 10^7\ эрг/град\cdot моль = \\ &= 1{,}987\ кал/град\cdot моль.\end{aligned}$$

§ 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Мы уже упоминали о некоторых простых свойствах идеального газа (см. гл. II, § 2—4). В частности, было приведено уравнение, связывающее мольные теплоемкости при постоянном давлении и при постоянном объеме:

$$c_p - c_v = \mathbf{R}. \tag{10.6}$$

Рассмотрим теперь термодинамические функции идеального газа.

Интегрирование (10.5) в интервале температур от T_0 до T приводит к

$$u(T) - u(T_0) = \int_{T_0}^{T} c_v(T)\,dT. \tag{10.7}$$

Так как теплоемкость газа легко измерить, уравнение (10.7) позволяет рассчитать мольную *внутреннюю энергию* с точностью до аддитивной постоянной.

Подобным же образом для энтальпии

$$h = u + pv = u + \mathbf{R}T,$$

интегрируя (2.17), получим

$$h(T) - h(T_0) = \int_{T_0}^{T} c_p(T)\,dT. \tag{10.8}$$

Чтобы получить *мольную энтропию,* следует, используя (10.3), проинтегрировать (10.4) от исходного состояния (T_0, v_0) до состояния (T, v). Это дает

$$s(T, v) = \left[s(T_0, v_0) + \int_{T_0}^{T} \frac{c_v(T)}{T}\,dT - \mathbf{R}\ln v_0\right] + \mathbf{R}\ln v = s^{\dagger}(T) + \mathbf{R}\ln v, \tag{10.9}$$

где выражение в квадратных скобках обозначено через $s^{\dagger}(T)$. Эта величина зависит только от температуры и равна мольной энтропии газа при $v = 1$ и температуре T.

Заменив с помощью уравнений (10.3) и (10.6) v на p и c_v на c_p, получим

$$s(T, p) = \left[s(T_0, p_0) + \int_{T_0}^{T} \frac{c_p(T)}{T} dT + \mathbf{R} \ln p_0 \right] - \mathbf{R} \ln p = s^\dagger(T) - \mathbf{R} \ln p, \tag{10.10}$$

где $s^\dagger(T)$ — мольная энтропия газа при $p = 1$ и $s(T_0, v_0) = s(T_0, p_0)$. Сравнивая (10.9) и (10.10), найдем, что

$$s^\dagger(T) = s^\dagger(T) + \mathbf{R} \ln \mathbf{R}T. \tag{10.10'}$$

Наконец, из (6.31), $\mu_i = h_i - Ts_i$, получим для *химического потенциала*

$$\mu(T, p) = \left[h(T_0) - Ts(T_0, p_0) + \int_{T_0}^{T} c_p \, dT - T \int_{T_0}^{T} \frac{c_p}{T} dT - \mathbf{R}T \ln p_0 \right] + \mathbf{R}T \ln p;$$

$$\boxed{\mu(T, p) = \mu^\dagger(T) + \mathbf{R}T \ln p,} \tag{10.11}$$

где $\mu^\dagger(T)$ — химический потенциал газа при давлении, равном единице.

Сопоставление (10.8), (10.10) и (10.11) показывает, что для идеального газа

$$\mu^\dagger(T) = h(T) - Ts^\dagger(T). \tag{10.11'}$$

Так как энтальпия идеального газа не зависит от давления, верхний индекс при h опущен.

Мольная свободная энергия f идеального газа (см. 3.15) равна

$$f = u(T) - Ts(T, v) = f^\dagger(T) - \mathbf{R}T \ln v, \tag{10.12}$$

где

$$f^\dagger(T) = u(T) - Ts^\dagger(T). \tag{10.12'}$$

Верхний индекс у u здесь также не нужен.

В заключение отметим, что

$$\mu^\dagger(T) - f^\dagger(T) = \mathbf{R}T + \mathbf{R}T \ln \mathbf{R}T. \tag{10.12''}$$

Приведенные выше уравнения показывают, что, отвлекаясь от аддитивных постоянных, термодинамические функции идеального газа определяются зависимостью теплоемкости газа от температуры.

§ 3. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА. ХИМИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ

Теплоемкость идеальных газов тесно связана с их молекулярным строением. На основе статистической механики были выведены точные соотношения, но здесь будет дано лишь общее описание проблемы. Более детальное изложение можно найти в пособиях по статистической механике [1].

Ограничимся рассмотрением случая, когда средняя энергия молекулы равна сумме энергий поступательного, вращательного и колебательного движений. Теплоемкость при постоянном объеме c_v (см. 10.5) также будет состоять из трех членов, обусловленных этими тремя видами движения.

[1] Фаулер [19], гл. III; Фаулер и Гуггенгейм [20], гл. III; Майер и Майер [34], гл. V—VIII.

Поступательная слагающая теплоемкости равна $^3/_2\mathbf{R}$ на моль, вращательная слагающая — $\mathbf{R}$ или $^3/_2\mathbf{R}$, в зависимости от того, является ли молекула линейной или нет. Последнее утверждение является точным только в том случае, если вращательное движение может быть описано посредством классической (не квантовой) механики. Классическое приближение является достаточным даже при низких температурах во всех случаях, за исключением очень легких молекул, например H_2 или HD. Наконец, вклад в теплоемкость, обусловленный колебаниями атомов в молекуле друг относительно друга, есть сумма вкладов от различных видов колебаний. Каждый вид колебаний характеризуется собственной частотой ν_j, которая не зависит от температуры. Удобно выражать собственную частоту через характеристическую температуру (Θ_j), определяемую соотношением

$$\Theta_j = \frac{\mathbf{h}\nu_j}{\mathbf{k}}, \tag{10.13}$$

где $\mathbf{h}$ — постоянная Планка ($\mathbf{h} = 6{,}624 \times 10^{-27}$ *эрг·сек*) и $\mathbf{k}$ — постоянная Больцмана, равная $\mathbf{R}$, поделенной на число Авогадро ($\mathbf{N} = 6{,}023 \times \times 10^{23}$; $\mathbf{k} = 1{,}380 \times 10^{-16}$ *эрг·град*$^{-1}$); таким образом, $\mathbf{h}/\mathbf{k} = 4{,}80 \times \times 10^{-11}$ *град·сек*.

Вклад каждого колебания в теплоемкость возрастает с ростом температуры и может быть записан в форме $\mathbf{R}P(T/\Theta_j)$, где P — универсальная функция, называемая функцией Планка — Эйнштейна. Ниже приводится краткая таблица этой функции.

Таблица 10.1

Функция Планка—Эйнштейна *

T/Θ	$^1/_8$	$^1/_4$	$^1/_2$	1	2	4
$P(T/\Theta)$	0,022	0,303	0,724	0,928	0,979	0,9995

* Полную таблицу $\mathbf{R}T(T/\Theta)$ см. H. S. Taylor and S. Glasstone. A Treatise on Phisical Chemistry, Vol. I (3rd Edn. London, 1942) Appendix I. [см. также М. Х. Карапетьянц. Химическая термодинамика. Приложение 3. М.—Л. ГХИ, 1953. (*Прим. ред.*)]

При высоких температурах (т. е. при больших T/Θ) эта функция стремится к единице и вклад в мольную теплоемкость от каждого вида колебаний стремится к $\mathbf{R}$. При низких температурах функция P стремится к нулю.

Колебательную составляющую теплоемкости можно, следовательно, записать в виде

$$c'(T) = \mathbf{R}\sum_j P\left(\frac{T}{\Theta_j}\right). \tag{10.14}$$

В табл. 10.2 приведены значения Θ для некоторых двухатомных молекул.

Полученные результаты могут быть суммированы в следующей форме:

$$c_p = c_p(0) + c'(T), \tag{10.15}$$

где

$c_p(0) = {}^5/_2\mathbf{R}$ для одноатомных молекул;
$c_p(0) = {}^7/_2\mathbf{R}$ для линейных молекул;
$c_p(0) = 4\mathbf{R}$ для многоатомных нелинейных молекул.

Необходимо отметить, что уравнение (10.15) становится непригодным вблизи абсолютного нуля температуры, так как квантованием вращательных степеней свободы здесь пренебрегать уже нельзя. Функция Планка — Эйнштейна мала при низких температурах, поэтому можно определить некоторую температуру T', такую, что для большинства практических целей

$$c'(T) = 0 \text{ для } T < T'. \qquad (10.16)$$

Таблица 10.2

Характеристические колебательные температуры некоторых двухатомных молекул *

	Θ °K		Θ °K
O_2	2250	Br_2	470
N_2	3350	J_2	305
NO	2710	H_2	6100
CO	3080	HCl	4200
Cl_2	810	HBr	3560

* Ср. Эйкен [17], стр. 151.

Если теперь в уравнение (10.11) для химического потенциала подставить значение теплоемкости (10.15), получим

$$\frac{\mu(T,p)}{\mathbf{R}T} = \left[\frac{h(0)}{\mathbf{R}T} - \frac{c_p(0)}{\mathbf{R}}\ln T + \frac{1}{\mathbf{R}T}\int_{T_0}^{T} c'(T)\,dT - \right.$$

$$\left. - \frac{1}{\mathbf{R}}\int_{T_0}^{T}\frac{c'(T)}{T}\,dT - j\right] + \ln p, \qquad (10.17)$$

где

$$\left.\begin{aligned} h(0) &\equiv h(T_0) - c_p(0)\,T_0; \\ j &\equiv \frac{s(T_0, p_0) - c_p(0) - c_p(0)\ln T_0 + \mathbf{R}\ln p_0}{\mathbf{R}}. \end{aligned}\right\} \qquad (10.18)$$

Величина j называется *химической постоянной* данного идеального газа. Покажем, что значения $h(0)$ и j не зависят от выбора T_0 и p_0 при условии, что T_0 ниже температуры T', определяемой (10.16), и выше температуры, при которой (10.15) становится несправедливым вследствие квантования вращательного движения в молекуле.

Отметим, во-первых, что для всех T_0 меньших T', не изменяя значения интегралов в (10.17), можно расширить интервал интегрирования до 0° K. Уравнение (10.17) можно поэтому записать в форме

$$\mu(T,p) = h(T_0) - c_p(0)\,T_0 - T[s(T_0,p_0) - c_p(0) - c_p(0)\ln T_0 +$$

$$+ \mathbf{R}\ln p_0] - c_p(0)\,T\ln T + \int_0^T c'(T)\,dT - T\int_0^T \frac{c'(T)}{T}\,dT + \mathbf{R}T\ln p. \qquad (10.18')$$

Выберем вместо T_0, p_0 другое исходное состояние T_1, p_1. Тогда при условии, что T_1 ниже T' и находится внутри области, в которой справедливо уравнение (10.15), получим

$$\mu(T,p) = h(T_1) - c_p(0)\,T_1 - T[s(T_1,p_1) - c_p(0) -$$

$$- c_p(0)\ln T_1 + \mathbf{R}\ln p_1] - c_p(0)\,T\ln T + \int_0^T c'(T)\,dT -$$

$$-T\int_0^T \frac{c'(T)}{T}\,dT + \mathbf{R}T\ln p. \qquad (10.18'')$$

Уравнения (10.18′) и (10.18″) определяют одно и то же значение μ. Приравняв их правые части, получим

$$h(T_0) - c_p(0)\,T_0 - T[s(T_0, p_0) - c_p(0) - c_p(0)\ln T_0 + \mathbf{R}\ln p_0] =$$
$$= h(T_1) - c_p(0)\,T_1 - T[s(T_1, p_1) - c_p(0) - c_p(0)\ln T_1 + \mathbf{R}\ln p_1].$$

Это соотношение может удовлетворяться при всех температурах только при следующих условиях:

$$1)\quad h(T_0) - c_p(0)\,T_0 = h(T_1) - c_p(0)\,T,$$

т. е. если $h(0)$ не зависит от выбора T_0, и

$$2)\quad s(T_0, p_0) - c_p(0) - c_p(0)\ln T_0 + \mathbf{R}\ln p_0 =$$
$$= s(T_1, p_1) - c_p(0) - c_p(0)\ln T_1 + \mathbf{R}\ln p_1,$$

т. е. если j не зависит от выбора T_0 и p_0.

Таким образом, значения $h(0)$ и химической постоянной j, определяемой (10.18), не зависят от выбора T_0 и p_0 при условии, что T_0 находится в указанных выше пределах. Значение j, очевидно, зависит от выбора единицы давления, в качестве которой обычно применяют атмосферу.

Так как мы по существу допустили, что теплоемкость газа в интервале температур от 0 до T_0 постоянна и равна $c_p(0)$, то $h(0)$ имеет смысл энтальпии газа, *экстраполированной* к абсолютному нулю температуры.

Уравнение (10.17) можно переписать в более удобной форме, применив преобразование (4.20):

$$\frac{\mu(T, p)}{\mathbf{R}T} = \left[\frac{h(0)}{\mathbf{R}T} - \frac{c_p(0)}{\mathbf{R}}\ln T - \frac{1}{\mathbf{R}}\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T c'(T)\,dT - j\right] + \ln p, \qquad (10.19)$$

откуда (см. (10.11))

$$\mu^\dagger(T) = h(0) - c_p(0)\,T\ln T - T\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T c'(T)\,dT - j\mathbf{R}T. \qquad (10.20)$$

Термодинамика позволяет ввести понятие химической постоянной, но не дает способа определения ее численных значений. Они, однако, могут быть рассчитаны с помощью статистической механики, которая устанавливает связь между химическими постоянными и строением молекул.

Одноатомный газ

Уравнение, к которому приводит в этом случае статистическая механика, имеет вид

$$j' = \frac{j}{2{,}303} = -1.587 + \frac{3}{2}\lg M + \lg \pi_0^{\mathrm{r}}. \qquad (10.21)$$

В этом уравнении M — молекулярный вес газа и π_0^{r} — статистический вес молекулы в наинизшем квантовом состоянии (основное состояние). Статистический вес может быть найден из данных спектроскопических исследований. Так, спектроскопически найдено, что основным состоянием инертных газов является ^1S состояние со статистическим весом 1. Основное состояние атомов щелочных металлов в парах есть ^2S состояние, для которого $\pi_0^{\mathrm{r}} = 2$.

В табл. 10.3 приведены значения химических постоянных некоторых одноатомных веществ. Величины, приведенные в третьем столбце таблицы, будут обсуждены позже.

Таблица 10.3

Химические постоянные (j') и постоянные давления пара (i') некоторых одноатомных элементов *

Элемент	j'	i'
He	−0,68	−0,626±0,065
Ne	+0,37	+0,396±0,04
Ar	+0,81	+0,79±0,04
Hg	+1,86	+1,95±0,06
K	+1,10	+1,11±0,3
Na	+0,75	+0,85±0,15
Cd	+1,49	+1,57±0,10
Zn	+1,18	+1,15±0,05
Pb	+1,88	+2,27±0,36
Ag	+1,45	+2,10±0,40
Cu	+1,11	+1,00±0,40
Mg	+0,49	+0,44±0,10

* Ср. Эйкен [17], стр. 285.

Двухатомные и многоатомные линейные молекулы

Для этого типа молекул статистическая механика приводит к уравнению

$$j' = -3{,}185 + \frac{3}{2}\lg(10^{40} I) + \lg\frac{\pi_0^{\Gamma}}{\sigma}. \qquad (10.22)$$

В этом уравнении I — момент инерции молекулы, выраженный в $г \cdot см^2$, σ — число симметрии для двухатомных молекул, равное 2, когда оба атома одинаковы, и 1, когда атомы различны.

Значения j' для различных двухатомных веществ приведены в табл. 10.4. В таблицу включены также значения постоянной давления пара i', которая будет рассмотрена позже (см. гл. XIV, § 2).

Таблица 10.4

Химические постоянные (j') и постоянные давления пара (i') некоторых двухатомных соединений

Вещество	$I \cdot 10^{40}$ $г \cdot см^2$	π_0^{Γ}	σ	j'	i'
H_2	0,46	1	2	−3,357	−3,685
N_2	13,6	1	2	−0,183	−0,153
O_2	19,2	3	2	+0,530	+0,547
Cl_2	108	1	2	+1,30	+1,15
Br_2	347	1	2	+2,35	+2,57
J_2	742	1	2	+2,90	+3,08
HCl	2,64	1	1	−0,420	−0,40
HBr	3,3	1	1	+0,20	+0,24
HJ	4,3	1	1	+0,60	+0,65
NO	16,55	2	1	+0,549	+0,52
CO	14,9	1	1	+0,157	−0,075

В этом случае

$$j' = -3{,}735 + \frac{3}{2}\lg M + \frac{1}{2}\lg(10^{120} I_A I_B I_C) + \lg \frac{\pi_0^r}{\sigma}, \qquad (10.23)$$

где I_A, I_B, I_C — главные моменты инерции молекулы; σ — число, определяемое симметрией молекулы.

В заключение отметим, что дифференцированием уравнения (10.17) для химического потенциала по температуре (см. (6.27)) можно получить выражение для энтропии идеального газа. Таким образом, можно рассчитать энтропию газа, используя только спектроскопически определяемые величины, т. е. моменты инерции, частоты колебаний и т. д.[1] Статистический расчет энтропии позволяет подвергнуть строгой проверке теорему Нернста, так как рассчитанные значения энтропии должны совпадать с полученными калориметрически с помощью теоремы Нернста[2].

Статистический метод особенно полезен в применении к относительно простым молекулам, так как для более сложных молекул, вследствие необходимости учета взаимодействий между различными степенями свободы, статистические формулы становятся гораздо менее удобными[3].

§ 4. СМЕСИ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Определим *парциальное давление* p_i компонента i в смеси газов независимо от того, являются ли они идеальными или нет, как произведение общего давления на мольную долю компонента i в смеси

$$p_i = x_i p. \qquad (10.24)$$

Из этого определения следует, что

$$p = \sum p_i. \qquad (10.25)$$

Смесь газов в объеме V при температуре T называется идеальной, если ее свободная энергия F равна сумме свободных энергий, которые имели бы отдельные составляющие, если бы каждая из них занимала тот же самый объем при той же самой температуре. Применив уравнение (10.12), получим

$$F = \sum_i F(T, V, n_i) = \sum_i n_i f_i = \sum n_i \left(f_i^{\dagger}(T) - \mathbf{R}T \ln \frac{V}{n_i} \right). \qquad (10.26)$$

Так как (см. (4.29))

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,\, n_1, \ldots, n_c},$$

то для смеси

$$p = \frac{n\mathbf{R}T}{V}, \qquad (10.27)$$

т. е. смесь идеальных газов подчиняется тому же самому уравнению состояния, что и чистые газы:

$$pV = n\mathbf{R}T. \qquad (10.27')$$

[1] В настоящее время, вероятно, было бы целесообразно вести все изложение непосредственно в терминах энтропии, не прибегая к введению понятия химической постоянной. (*Прим. ред.*)

[2] См. Фаулер и Гуггенгейм [20], гл. V.

[3] См. Глесстон [24], гл. VII.

Из (10.24) непосредственно следует, что

$$p_i = \frac{n_i \mathbf{R}T}{V}. \tag{10.28}$$

Таким образом, парциальное давление компонента i равно давлению, которое производилось бы n_i молями чистого i в том же объеме и при той же температуре.

Если использовать молярную концентрацию $c_i = n_i / V$, это выражение можно записать в виде

$$p_i = c_i \mathbf{R}T. \tag{10.28'}$$

Формула (10.26) выражает свободную энергию смеси через переменные T, V, $n_1, \ldots, n_c$. Все другие свойства этой системы могут, следовательно, быть выведены из этого уравнения (см. гл. IV, § 4). Так, используя соотношение (4.29)

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, n},$$

получим (заметив, что $\partial f^\dagger(T)/\partial T = -s_i^\dagger(T)$)

$$S = \sum_i n_i \left(s_i^\dagger(T) - \mathbf{R} \ln \frac{n_i}{V} \right) = \sum_i S_i(T, V, n_i). \tag{10.29}$$

Это выражение является распространением уравнения (10.9) на газовые смеси. Оно показывает, что энтропия смеси, занимающей объем V, равна сумме энтропий, которые имели бы индивидуальные компоненты, если бы каждый из них в отдельности занимал тот же самый объем. Точно так же, применяя (4.34) к (10.26), получим для общей энергии

$$U = \sum_i n_i u_i(T) = \sum U_i(T, n_i). \tag{10.30}$$

Объем в это выражение не входит. Внутренняя энергия смеси, как и энергия однокомпонентного идеального газа, не зависит от объема. Это верно также и для энтальпии, которая в соответствии с (10.27') равна

$$H = U + n\mathbf{R}T.$$

Если газы могут реагировать друг с другом, теплоты реакций равны

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T, V} = \sum_i \nu_i u_i(T)$$

и

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T, p} = \sum \nu_i h_i(T) \tag{10.30'}$$

и зависят только от температуры.

Используем теперь в качестве независимой переменной давление. Выражая n_i / V через общее давление (см. 10.28 и 10.24), получим

$$n_i / V = p_i / \mathbf{R}T = x_i p / \mathbf{R}T,$$

откуда

$$S = \sum_i n_i [s_i^\dagger(T) - \mathbf{R} \ln p - \mathbf{R} \ln x_i]. \tag{10.31}$$

Это выражение является распространением на смеси уравнения (10.10) Энтропия смеси превышает сумму энтропий компонентов, взятых отдельно при температуре T и давлении p, на всегда положительную величину

$$S^{M} = -\sum_{i} n_i \mathbf{R} \ln x_i > 0, \tag{10.32}$$

называемую энтропией смешения. Энтропия смешения равна сумме парциальных мольных энтропий смешения (см. табл. 7.1), каждая из которых умножена на соответствующее n_i.

§ 5. ХИМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ХИМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО В СМЕСИ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Применяя (6.15)

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T, V}$$

к (10.26), получим уравнение для химического потенциала

$$\mu_i = \overset{\dagger}{\underset{\dagger}{f_i}}(T) + \mathbf{R}T + \mathbf{R}T \ln \frac{n_i}{V}. \tag{10.33}$$

Химический потенциал можно также выразить через парциальное давление:

$$\boxed{\mu_i = \mu_i^{\dagger}(T) + \mathbf{R}T \ln p_i.} \tag{10.34}$$

В этом уравнении функция $\mu_i^{\dagger}$ (ср. 10.12″)

$$\mu_i^{\dagger}(T) = \overset{\dagger}{\underset{\dagger}{f_i}}(T) + \mathbf{R}T + \mathbf{R}T \ln \mathbf{R}T \tag{10.34′}$$

зависит только от температуры и совпадает с определяемой (10.11) функцией $\mu_i^{\dagger}$ для чистого компонента i.

Если вещество i является единственным компонентом системы, то p_i равно общему давлению, и (10.34) совпадает с (10.11).

Заменив в (10.34) p_i на px_i, получим

$$\boxed{\mu = \mu_i^{0}(T, p) + \mathbf{R}T \ln x_i,} \tag{10.35}$$

где

$$\mu_i^{0}(T, p) = \mu_i^{\dagger}(T) + \mathbf{R}T \ln p \tag{10.36}$$

есть химический потенциал *чистого газа* при температуре T и давлении p.

Таким образом, смесь идеальных газов, согласно определению, приведенному в гл. VII, § 1, является идеальной системой. Свойства идеальных систем, установленные в этой главе, можно непосредственно использовать в рассматриваемом случае. От других идеальных систем смеси идеальных газов отличаются логарифмической зависимостью $\mu^0(T, p)$ от давления (см. (10.36)).

Выразим химический потенциал i-го компонента через его молярную концентрацию. Сочетая (10.28) и (10.34), получим

$$\mu_i = \mu^{\dagger}(T) + \mathbf{R}T \ln \mathbf{R}T + \mathbf{R}T \ln c_i. \tag{10.37}$$

Приведенные выше выражения для химического потенциала можно использовать для вычисления химического сродства реакций в смесях идеальных газов и вывода условий химического равновесия.

Химическое сродство определяется уравнением (6.22)

$$\mathbf{A} = -\sum_i \nu_i \mu_i.$$

В этом выражении химические потенциалы можно выразить в любой из трех форм (10.34), (10.35), (10.37).

Вводя обозначения

$$\left.\begin{aligned} -\sum_i \nu_i \mu_i^{\dagger}(T) &= \mathbf{R}T \ln K_p(T); \\ -\sum_i \nu_i \mu_i^{0}(T, p) &= \mathbf{R}T \ln K_x(T, p); \\ -\sum_i \nu_i \mu_i^{\dagger}(T) - \nu \mathbf{R}T \ln \mathbf{R}T &= \mathbf{R}T \ln K_c(T), \end{aligned}\right\} \qquad (10.38)$$

где ν — алгебраическая сумма стехиометрических коэффициентов реакции, химическое сродство можно записать в следующих трех эквивалентных формах:

$$\mathbf{A} = \mathbf{R}T \ln \frac{K_p(T)}{p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2} \dots p_c^{\nu_c}}; \qquad (10.39)$$

$$\mathbf{A} = \mathbf{R}T \ln \frac{K_x(T, p)}{x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2} \dots x_c^{\nu_c}}; \qquad (10.40)$$

$$\mathbf{A} = \mathbf{R}T \ln \frac{K_c(T)}{c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \dots c_c^{\nu_c}}. \qquad (10.41)$$

Уравнение (10.40) является общей формой химического сродства реакции в идеальной системе.

Константы равновесия $K_p(T)$, $K_x(T, p)$ и $K_c(T)$ связаны между собой соотношениями

$$K_x(T, p) = p^{-\nu} K_p(T); \qquad (10.42)$$

$$K_c(T) = (\mathbf{R}T)^{-\nu} K_p(T) \qquad (10.43)$$

и соответствуют трем формам закона действующих масс. При равновесии

$$p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2} \dots p_c^{\nu_c} = K_p(T); \qquad (10.44)$$

$$x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2} \dots x_c^{\nu_c} = K_x(T, p); \qquad (10.45)$$

$$c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \dots c_c^{\nu_c} = K_c(T). \qquad (10.46)$$

Пример.

Для реакции диссоциации водяного пара

$$2H_2O = 2H_2 + O_2$$

стехиометрические коэффициенты равны

$$\nu_{H_2O} = -2; \quad \nu_{H_2} = +2; \quad \nu_{O_2} = +1$$

и

$$\nu = \Sigma \nu_i = +1.$$

При равновесии

$$x_{H_2O}^{-2} x_{H_2}^{2} x_{O_2} = K_x(T,\ p)$$

и три константы равновесия связаны соотношениями

$$K_x(T,\ p) = \frac{K_p(T)}{p} = \frac{\mathbf{R}T}{p} K_c(T)$$

$K_x(T, p)$, таким образом, обратно пропорциональна давлению.

§ 6. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КОНСТАНТУ РАВНОВЕСИЯ

Так как смесь идеальных газов является идеальной системой, к ней применимо уравнение Вант-Гоффа (7.37). Используя (10.42), перейдем от $K_x(T, p)$ к $K_p(T)$ и получим

$$\frac{d \ln K_p(T)}{dT} = \frac{1}{\mathbf{R}T^2} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,\ p}; \tag{10.47}$$

подобным же образом найдем

$$\frac{d \ln K_c(T)}{dT} = \frac{1}{\mathbf{R}T^2} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right) - \frac{1}{T} = \frac{1}{\mathbf{R}T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,\ V}. \tag{10.48}$$

Интегрируя (10.47) от T_0 до T, получим

$$\ln K_p(T) - \ln K_p(T_0) = \int_{T_0}^{T} \frac{1}{\mathbf{R}T^2} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,\ p} dT. \tag{10.49}$$

Зависимость правой части этого уравнения от температуры уже рассматривалась нами в связи с вопросом о влиянии температуры на химическое сродство реакции (см. гл. II, § 5; гл. IV, § 2,3; гл. VII, § 10). Мы не будем здесь повторять эти вычисления, заметим только, что если теплота реакции не зависит от температуры, то

$$\ln K_p(T) = -\frac{1}{\mathbf{R}T} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,\ p} + \text{const}. \tag{10.50}$$

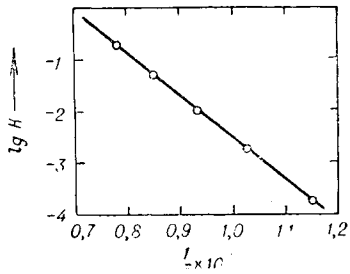


Рис. 10.1. lg K как функция $1/T$ для реакции диссоциации I_2 (по Перлману и Роллефсону [2])

Примером реакции, подчиняющейся этому уравнению, является диссоциация молекул йода в парах

$$I_2 = 2I,$$

изученная впервые Боденштейном [1] и затем Перлманом и Роллефсоном [2]. Для этой реакции $\ln K_p$ является линейной функцией от $1/T$ в широком интервале температур (рис. 10.1).

Уравнение (10.50) часто полезно использовать в качестве первого приближения, если интервал изменения температуры не слишком велик.

---

[1] См. Эйкен [17], стр. 307.

[2] M. L. Perlman and G. K. Rollefson. J. Chem. Phys., 9, 362 (1941).

§ 7. РАСЧЕТ ХИМИЧЕСКОГО СРОДСТВА ДЛЯ ДАННОГО СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ ОТНОСИТЕЛЬНО СТАНДАРТНОГО ХИМИЧЕСКОГО СРОДСТВА

Из (10.42) следует, что

$$\frac{K(T,p)}{K(T,1)} = p^{-\nu}$$

и, так как в соответствии с (7.79) [1] $\mathbf{A}^0 = \mathbf{R}T \ln K(T,p)$, можно записать

$$\mathbf{A}^0(T,p) = \mathbf{A}^0(T,1) - \mathbf{R}T \ln p^{\nu}.$$

Тогда для химического сродства $\mathbf{A}$, определяемого (10.40), получим

$$\mathbf{A}(T,p) = \mathbf{A}^0(T,1) - \mathbf{R}T \ln p^{\nu} - \mathbf{R}T \ln x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2} \ldots x_c^{\nu_c}. \qquad (10.50')$$

Это уравнение позволяет рассчитать химическое сродство для любых значений $T, p, x_1, \ldots, x_c$, если известно $\mathbf{A}^0(T,1)$.

Пример. *Синтез аммиака.*

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3.$$

Предположим, что газовая смесь подчиняется законам идеальных газов. Пользуясь табл. 8.1, найдем, что стандартное химическое сродство этой реакции при 298,16° К и 1 *атм* равно

$$\mathbf{A}^0 = 2 \times 3{,}976 = 7{,}952 \text{ } кал/моль \text{ } N_2.$$

Мы уже видели (см. 2.33′), что теплота реакции равна

$$(\partial H / \partial \xi)_{T,p} = -18250 - 15{,}10\,T + 7{,}954 \times 10^{-3} T^2 - 1{,}34 \times 10^{-6} T^3.$$

Поэтому

$$\frac{d\left(\frac{\mathbf{A}^0}{T}\right)}{dT} = -\frac{18250}{T^2} - \frac{15{,}10}{T} + 7{,}954 \times 10^{-3} - 1{,}34 \times 10^{-6} T$$

или после интегрирования

$$\frac{\mathbf{A}^0(T,p)}{T} = \frac{18250}{T} - 15{,}10 \ln T + 7{,}954 \times 10^{-3} T - 0{,}67 \times 10^{-6} T^2 + I(p),$$

где $I(p)$ — постоянная интегрирования, которая зависит только от p.

Переходя к десятичным логарифмам, получим

$$\mathbf{A}^0(T,p) = 18\,250 - 34{,}78\,T \lg T + 7{,}954 \times 10^{-3} T^2 - 0{,}67 \times 10^{-6} T^3 + I(p)T.$$

При $T = 298{,}16°$ К и $p = 1$ *атм* это уравнение должно дать $\mathbf{A}^0(298{,}16;\ 1\ атм) = 7{,}952$ *кал*; константа интегрирования, следовательно, равна

$$I = 49{,}18,$$

откуда

$$\mathbf{A}^0(T,\ 1) = 18250 - 34{,}78\,T \lg T + 7{,}954 \times 10^{-3} T^2 - 0{,}67 \times 10^{-6} T^3 + 49{,}18\,T.$$

Используя (10.50′), рассчитаем, например, химическое сродство при 400° С ($T = 673°$ К) и $p = 100$ *атм* в газовой смеси состава $x_{NH_3} = 0{,}2$; $x_{N_2} = 0{,}2$; $x_{H_2} = 0{,}6$.

Выполнив необходимые расчеты, найдем, что $\mathbf{A}(673°\text{ К},\ 100\ атм) = -11\,447 - 2{,}303\ \mathbf{R}T \lg(100^{-2} - 2{,}303\ \mathbf{R}T \lg(0{,}6)^{-3}(0{,}2)^{-1}(0{,}2)^2 = 968$ *кал/моль* N_2.

Химическое сродство в этих условиях, таким образом, положительно, и дальнейшее течение реакции приведет к возрастанию концентрации аммиака. Однако малая величина химического сродства показывает, что рассматриваемый состав газовой смеси близок к равновесному. Легко показать, что при 400° С и 100 *атм* смесь достигнет равновесия при $x_{NH_3} = 0{,}251$; $x_{N_2} = 0{,}188$; $x_{H_2} = 0{,}562$, так как для этого состава $\mathbf{A} = 0$. Этот вывод подтверждается экспериментом.

---

[1] Смесь идеальных газов идеальна во всем интервале концентраций, так что $\mathbf{A}^{\ominus} = \mathbf{A}^0$.

§ 8. РАСЧЕТ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ ПО ЭНТРОПИЯМ И ТЕПЛОТАМ ОБРАЗОВАНИЯ

Стандартное химическое сродство реакции с помощью (7.54) можно выразить через теплоту и энтропию реакции.

Для идеальных систем стандартная теплота реакции равна общей теплоте реакции (ср. гл. VII, § 7), поэтому $h^0_{T,p}$ можно заменить на $h_{T,p} = (\partial H / \partial \xi)$. Кроме того, стандартное сродство и константа равновесия связаны соотношением $\mathbf{A}^0 = \mathbf{R}T \ln K_x(T, p)$. Поэтому

$$\ln K_x(T, p) = -\frac{1}{\mathbf{R}T}\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} + \frac{1}{\mathbf{R}}\left(\frac{\partial S^0}{\partial \xi}\right)_{T,p} = -\frac{h_{T,p}}{\mathbf{R}T} + \frac{s^0_{T,p}}{\mathbf{R}}. \tag{10.51}$$

Если температура не слишком отличается от 298,16° К, то в первом приближении можно заменить теплоту и энтропию реакции в (10.51) их стандартными значениями при 298,16°, которые можно рассчитать, используя данные табл. 8.1. При давлении 1 *атм* мы получаем, таким образом, приближенное соотношение

$$\ln K_x(T, 1) = -\frac{h^0_{298,1;1}}{\mathbf{R}T} + \frac{s^0_{298,1;1}}{\mathbf{R}}. \tag{10.52}$$

Это уравнение имеет такую же форму, что и (10.50), но постоянная интегрирования здесь выражена в явной форме.

Чтобы получить более точное уравнение, необходимо принять во внимание, что как $h_{T,p}$, так и $s_{T,p}$ зависят от температуры. Зависимость $h_{T,p}$ от температуры определяется уравнением Кирхгофа (2.32)

$$h_{T,p} = h_{298,1;p} + \int_{298,1}^{T} \sum \nu_i c_{p,i}\, dT.$$

Кроме того, из (4.2) следует

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \frac{\partial}{\partial \xi}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,\xi} = \frac{\partial}{\partial \xi}\frac{C_p}{T} = \frac{\sum_i \nu_i c_{p,i}}{T}. \tag{10.53}$$

Теперь можно записать (10.51) в более точной форме (при $p = 1$ *атм*):

$$\ln K_x(T, 1) = \ln K_p(T) = -\frac{h^0_{298,1;1} + \int_{298,1}^{T} \sum \nu_i c_{p,i}\, dT}{\mathbf{R}T} + \\ + \frac{1}{\mathbf{R}}\left[s^0_{298,1;1} + \int_{298,1}^{T} \frac{\sum_i \nu_i c_{p,i}\, dT}{T} \right]. \tag{10.54}$$

В простейшем случае можно принять, что $\sum_i \nu_i c_{p,i}$ в рассматриваемом температурном интервале постоянна. Тогда

$$\ln K_p(T) = -\frac{h^0_{298,1;1}}{\mathbf{R}T} + \frac{s^0_{298,1;1}}{\mathbf{R}} + \frac{1}{\mathbf{R}}\sum_i \nu_i c_{p,i}\left[\ln\frac{T}{298} - 1 + \frac{298}{T} \right]. \tag{10.55}$$

Это уравнение было выведено Улихом [1], который также показал, что в широком интервале температур с точностью до нескольких процентов выражение в квадратных скобках можно заменить на $(0{,}0007 \times T - 0{,}20)$.

Пример. *Диссоциация водяного пара* [2].
Рассмотрим реакцию

$$2H_2O(г) \longrightarrow 2H_2(г) + O_2(г).$$

Стандартные значения энтропий участвующих в реакции веществ приведены в табл. 8.1. Пользуясь этими данными, находим, что

$$S^0_{298,1} = 2 \times 31{,}2 + 49 - 2 \times 45{,}1 = 21{,}2 \text{ кал/град}.$$

Используя табл. 8,1, вычисляем также стандартную теплоту реакции:

$$\overset{0}{h}_{298,1;\,1} = -115\,600 \text{ кал}.$$

Следовательно, (см. (10.52)) константа равновесия приблизительно равна

$$\lg K_p(T) = \frac{-25250}{T} + 4{,}63. \tag{10.56}$$

В табл. 10.5 вычисленные с помощью этой приближенной формулы значения $\lg K$ сопоставлены с экспериментальными величинами. Различие между двумя значениями возрастает по мере удаления от 298° К.

Применим теперь более точное уравнение (10.55), используя следующие значения теплоемкостей:

$$c_{p,\,H_2O} \simeq 9{,}25; \qquad c_{p,\,H_2} \simeq 7{,}25; \qquad c_{p,\,O_2} \simeq 7{,}5 \text{ кал/град·моль}.$$

Это дает $\sum_i \nu_i c_{p,\,i} \simeq 3{,}5$ *кал/град* и

$$\lg K_p(T) = -\frac{25250}{T} + 4{,}63 + \frac{3{,}5}{4{,}573}(0{,}0007T - 0{,}20). \tag{10.57}$$

Как показывают цифры в последнем столбце табл. 10.5, это уравнение находится в гораздо лучшем согласии с наблюдаемыми константами равновесия.

Таблица 10.5

T	$\lg K$ (набл.)	$\lg K$ (рассч.) (10.52)	$\lg K$ (рассч.) (10.55)
290	−82,17	−82,53	−82,53
1300	−14,01	−14,79	−14,25
1500	−11,42	−12,22	−11,57
1705	−9,28	−10,63	−9,41

§ 9. КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ

Возвращаясь к уравнению (10.38)

$$\ln K_p(T) = -\sum_i \nu_i \frac{\mu^\dagger(T)}{\mathbf{R}T}$$

и вспомнив, что $\mu^\dagger(T)$ связан с химической постоянной j уравнением (10.20), мы видим, что константу равновесия можно представить в форме

$$\ln K_p(T) = -\frac{h_{0,\,p}}{\mathbf{R}T} + \frac{1}{\mathbf{R}}\sum_i \nu_i c_{p,\,i}(0)\ln T + \frac{1}{\mathbf{R}}\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T \sum_i \nu_i c_i'(T)\,dT + J, \tag{10.58}$$

[1] Улих [46], стр. 222; ср. Ри [39], стр. 71.
[2] Ср. Эйкен [17], стр. 329; другие примеры см. в E. Briner. Helv. Chim. Acta. 25, 1515 (1942).

где введены обозначения

$$J = \sum_i \nu_i j_i \tag{10.59}$$

и

$$h_{0,\,p} = \sum_i \nu_i h_i(0). \tag{10.60}$$

Последняя величина имеет смысл теплоты реакции, экстраполированной к абсолютному нулю температуры (ср. стр. 134).

В выражение для константы равновесия (10.58) входит величина J, которая, в свою очередь, определяется химическими постоянными. Определяемую экспериментально величину J для данной реакции можно, следовательно, сравнить со значением, рассчитанным по уравнению (10.59) с применением химических постоянных, найденных методами статистической механики (см. табл. 10.3 и 10.4). Практически, при использовании десятичных логарифмов, удобнее ввести величину

$$J' = \frac{J}{2{,}303} = \sum \nu_i j_i'.$$

Так, например, для реакции $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ находим, что химические постоянные j' участвующих в реакции веществ равны

$$j'_{H_2} = 3{,}36;\ j'_{Cl_2} = 1{,}30;\ j_{HCl} = -0{,}42,$$

откуда $J' = 1{,}22$. Экспериментальные данные указывают, что J' имеет значение между 0,92 и 1,32.

Таблица 10.6

Наблюдаемые и рассчитанные значения $J' = \sum_i \nu_i j_i'$

Реакция	J' рассч.	J' набл. в границах	
		от	до
$2NH_3 \rightarrow 3H_2 + N_2$	−7,16	−6,94	−7,14
$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$	−2,64	−2,35	−2,55
$2HCl \rightarrow H_2 + Cl_2$	−1,22	−0,92	−1,32
$2HJ \rightarrow H_2 + J_2$	−1,57	−1,38	−1,62
$2NO \rightarrow N_2 + O_2$	+0,75	+0,65	+1,25
$2CO_2 \rightarrow 2CO + O_2$	−0,62	−0,55	−1,05
$H_2 + CO_2 \rightarrow CO + H_2O$	+0,91	+0,70	+0,94
$2H_2O + 2Cl_2 \rightarrow 4HCl + O_2$	−0,24	−0,06	−0,34
$CH_4 + 2H_2O \rightarrow 4H_2 + CO_2$	−7,18	−6,75	−7,25

В табл. 10.6 приведены экспериментальные и рассчитанные значения J' для некоторых простых газовых реакций. Эти значения удовлетворительно совпадают друг с другом в пределах относительно большой экспериментальной ошибки.

§ 10. МАКСИМАЛЬНЫЙ ВЫХОД РЕАКЦИИ

Рассмотрим систему, содержащую первоначально $n_1^0, n_2^0, n_3^0, \ldots, n_c^0$ молей различных компонентов. Концентрация данного компонента равна (ср. (1.41))

$$c_i = \frac{n_i}{V} = \frac{n_i^0 + \nu_i \xi}{V}, \tag{10.61}$$

так что при равновесии (10.46) принимает вид

$$(n_1^0+\nu_1\xi)^{\nu_1}(n_2^0+\nu_2\xi)^{\nu_2}\ldots(n_c^0+\nu_c\xi)^{\nu_c}=V^{\nu}K_c(T). \qquad (10.62)$$

Таким образом, если исходные концентрации известны, можно рассчитать степень полноты реакции по достижении равновесия. Стехиометрические коэффициенты реагирующих веществ $\nu_1, \ldots, \nu_j$ отрицательны, стехиометрические коэффициенты продуктов реакции $\nu_{j+1}, \ldots, \nu_c$ положительны. Предположим, что $n_{j+1}^0 \ldots n_c^0$ равны нулю, и найдем такие начальные концентрации реагирующих веществ, которые обеспечивают наибольшее значение ξ, т. е. максимальный выход продуктов реакции.

Так как нас интересует только относительный состав первоначальной смеси, общее число молей, первоначально присутствующих в данном объеме V при температуре T,

$$\sum_{i=1}^{i=j} n_i^0 = n, \qquad (10.63)$$

будем считать постоянным.

Прологарифмировав (10.62), получим

$$\sum_{i=1}^{i=c} \nu_i \ln(n_i^0+\nu_i\xi) = \text{const}. \qquad (10.64)$$

откуда

$$\sum_{i=1}^{i=c} \frac{\nu_i}{n_i^0+\nu_i\xi}\nu_i\delta\xi + \sum_{i=1}^{i=j} \frac{\nu_i}{n_i^0+\nu_i\xi}\delta n_i^0 = 0. \qquad (10.65)$$

Если ξ максимальна, дифференциал δ_ξ функции $\xi(n_1^0, \ldots, n_j^0)$ равен нулю и (10.65) упрощается до

$$\sum_{i=1}^{i=j} \frac{\nu_i}{n_i^0+\nu_i\xi}\delta n_i^0 = 0. \qquad (10.66)$$

Так как мы приняли, что общее число всех молекул в объеме V до начала реакции постоянно, то

$$\sum_{i=1}^{i=j} \delta n_i^0 = 0. \qquad (10.67)$$

Чтобы найти условие, при котором (10.66) и (10.67) одновременно удовлетворяются при любых значениях $\delta n_0^1, \ldots, \delta n_\xi^0$, применим метод неопределенных множителей Лагранжа [1], приводящий к уравнению

$$\sum_{i=1}^{i=j} \frac{\nu_i}{n_i^0+\nu_i\xi}\delta n_i^0 + \lambda\sum_{i=1}^{i=j}\delta n_i^0 = 0, \qquad (10.68)$$

где λ — множитель Лагранжа.

Так как (10.68) должно удовлетворяться при любых $\delta n_1^0, \ldots, \delta n_j^0$, необходимо соблюдение j условий вида

$$\frac{\nu_i}{n_i^0+\nu_i\xi} + \lambda = 0 \quad (i=1,\ldots,j). \qquad (10.69)$$

[1] См., например, G. S. Rushbrooke. Introduction to Statistical Mechanics (Oxford, 1949), Appendix III.

Поскольку коэффициенты $\nu_1, \ldots, \nu_j$ отрицательны, эти условия можно записать в виде

$$\frac{n_1^0}{|\nu_1|} = \frac{n_2^0}{|\nu_2|} = \ldots = \frac{n_j^0}{|\nu_j|} = \frac{1}{\lambda} + \xi. \tag{10.70}$$

Таким образом, чтобы получить при равновесии максимальное значение ξ, исходные числа молей $n_1^0, \ldots, n_j^0$ должны быть пропорциональны соответствующим стехиометрическим коэффициентам $\nu_1, \ldots, \nu_j$ [1].

Взяв сумму (10.63), найдем, что

$$n = \{|\nu_1| + |\nu_2| + \ldots + |\nu_j|\}\left(\frac{1}{\lambda} + \xi\right)$$

или

$$\frac{1}{\lambda} + \xi = \frac{n}{|\nu_1| + |\nu_2| + \ldots + |\nu_j|}.$$

Итак, исходный состав, обеспечивающий максимальный выход реакции, определяется соотношениями

$$\left.\begin{aligned} n_1^0 &= \frac{\nu_1 n}{|\nu_1| + |\nu_2| + \ldots + |\nu_j|}; \\ &\vdots \\ n_j^0 &= \frac{\nu_j n}{|\nu_1| + |\nu_2| + \ldots + |\nu_j|}; \\ n_{j+1}^0 &= 0; \\ &\vdots \\ n_c^0 &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{10.71}$$

§ 11. ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЬНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ В СМЕСИ И В ЧИСТОМ ГАЗЕ

Парциальные мольные величины в смеси идеальных газов определяются уравнениями

$$\begin{aligned} u_i &= \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,p}; \quad s_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,p}; \\ h_i &= \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,p}; \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p}. \end{aligned} \tag{10.72}$$

Рассмотрим парциальные мольные величины чистого газа i для случая, когда n_i молей газа занимают при той же самой температуре тот же самый объем V, что и газовая смесь, содержащая n_i молей i. Обозначим эти величины через $(u_i)_s$, $(s_i)_s$, $(h_i)_s$ и $(\mu_i)_s$ и покажем, что

$$u_i = (u_i)_s; \quad \mu_i = (\mu_i)_s; \tag{10.73}$$

$$h_i = (h_i)_s; \quad s_i = (s_i)_s. \tag{10.74}$$

Этим свойством обладают не все парциальные мольные величины, так, например,

$$v_i \neq (v_i)_s, \tag{10.75}$$

[1] Th. De Donder, G. van Legberghe. Bull. Ac. Roy. Belg. (Cl. Sc), (5), 12, 151 (1926).

поскольку в смеси

$$v_i = (\partial V / \partial n_i)_{T,\,p} = \mathbf{R}T / p,$$

а в чистом газе

$$(v_i)_s = \mathbf{R}T / p_i. \tag{10.76}$$

Первая формула в (10.73) получена дифференцированием (10.30). Вторая следует из (10.34), так как, когда компонент i один занимает объем V, его давление равно p_i.

Из соотношений

$$h_i = u_i + pv_i \text{ и } (h_i)_s = (u_i)_s + p_i(v_i)_s,$$

если учесть (10.76) и равенство $u_i = (u_i)_s$, следует

$$h_i = (h_i)_s.$$

Наконец, сопоставление

$$\mu_i = h_i - Ts_i,$$

и

$$(\mu_i)_s = (h_i)_s - T(s_i)_s,$$

приводит к

$$s_i = (s_i)_s.$$

ГЛАВА XI

РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

§ 1. РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ПО УРАВНЕНИЮ СОСТОЯНИЯ

Уравнение состояния газа можно найти, если известен один из термодинамических потенциалов F или G. Так, если известна $F(T, V, n_1, \ldots, n_c)$, уравнение (4.29)

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} \tag{11.1}$$

дает искомое соотношение между давлением и T, V, $n_1, \ldots, n_c$. Подобным же образом, если известна $G(T, p, n_1, \ldots, n_c)$, соотношение

$$V = \frac{\partial G}{\partial p} \tag{11.2}$$

определяет V как функцию T, p, $n_1, \ldots, n_c$.

Так, например, если бы мы смогли показать, что свободная энергия идеального газа имеет форму (ср. (10.12))

$$F(T, V) = n\left[f^{\dagger}(T) + \mathbf{R}T \ln \frac{n}{V}\right], \tag{11.3}$$

то, дифференцируя в соответствии с (11.1), мы смогли бы найти и уравнение состояния идеального газа

$$p = \frac{n\mathbf{R}T}{V}. \tag{11.4}$$

Практически F и G, разумеется, не поддаются прямому экспериментальному определению. Напротив, непосредственно определяемые свойства газа выражают обычно в форме уравнения состояния [1]. Поэтому необходим метод, с помощью которого можно было бы использовать уравнение состояния для расчета термодинамических функций газа [2].

---

[1] См. J Otto. Handbuch der Experimentalphysik. VIII, 2 (1929); об измерениях при высоких давлениях см. P. W. Bridgman. Rev. Mod. Phys., 18 1 (1948); о гелии см. В. Кеезом. Гелий, М. ИЛ, 1949.

[2] L. J. Gillespie. J. Amer. Chem. Soc., 47, 305 (1925); Th. De Donder, C. R. 130, 1922 (1925); общий обзор см. J. A. Beattie. Chem. Rev. 44, 141 (1949). В последней работе приведена исчерпывающая библиография по термодинамике реальных газов.

Рассмотрим смесь реальных газов, описываемую переменными $T, V, n_1, \ldots, n_c$. Интегрируя (11.1) от V_0 до V, получим

$$F(T, V, n_1, \ldots, n_c) = F(T, V_0, n_1, \ldots, n_c) - \int_{V_0}^{V} p\, dV.$$

При $V \to \infty$ свободная энергия $F(T, V_0, n_1, \ldots, n_c)$ стремится к свободной энергии соответствующего идеального газа, поэтому можно записать

$$F(T, V, n_1, \ldots, n_c) = \lim_{V_0 \to \infty} F^{id}(T, V_0, n_1, \ldots, n_c) - \lim_{V_0 \to \infty} \int_{V_0}^{V} p\, dV, \quad (11.5)$$

где индекс «id» означает, как и ранее, функцию, соответствующую смеси идеальных газов.

Для идеального газа (11.5) приобретает вид

$$F^{id}(T, V, n_1, \ldots, n_c) = \lim_{V_0 \to \infty} F^{id}(T, V_0, n_1, \ldots, n_c) - \lim_{V_0 \to \infty} \int_{V_0}^{V} p^{id}\, dV, \quad (11.6)$$

где p^{id} — давление в смеси идеальных газов при данных $T, V, n_1 \ldots, n_c$.

Вычитая (11.6) из (11.5), получим

$$F(T, V, n_1, \ldots, n_c) = F^{id}(T, V, n_1, \ldots, n_c) - \lim_{V_0 \to \infty} \int_{V_0}^{V} (p - p^{id})\, dV. \quad (11.7)$$

Это уравнение позволяет вычислить F, если известны уравнение состояния в форме $p(T, V, n_1, \ldots, n_c)$ и свободная энергия соответствующего идеального газа.

Подобным же образом уравнение

$$G(T, p, n_1, \ldots, n_c) = G^{id}(T, p, n_1, \ldots, n_c) - \lim \int_{p_0}^{p} (V - V^{id})\, dp \quad (11.8)$$

позволяет найти G, если известны уравнение состояния $V(T, p, n_1, \ldots, n_c)$ и свободная энергия Гиббса соответствующего идеального газа.

Химический потенциал компонента i получаем дифференцированием (11.8) по n_i при постоянных T и p (ср. (6.15))

$$\mu = \mu^{id} + \lim_{p_0 \to 0} \int_{p_0}^{p} (v_i - v_i^{id})\, dp, \quad (11.9)$$

где для идеального газа

$$v_i^{id} = \mathbf{R}T/p.$$

Уравнение (11.9) показывает, каким образом уравнение состояния влияет на химический потенциал и позволяет вычислить влияние отклонений от законов идеального газа на положение химического равновесия. Наиболее просто это достигается подстановкой (11.9) в уравнение (6.22), выражающее сродство через химические потенциалы. При этом получим

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}^{id} - \sum_i \nu_i \int_0^p (v_i - v_i^{id})\, dp, \quad (11.10)$$

где для упрощения записи нижний предел интегрирования принят равным нулю. Это же выражение можно получить, продифференцировав (11.8) по степени полноты реакции ξ.

Теперь уравнением

$$\mathbf{A} = \mathbf{R}T \ln \frac{K}{p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2} \dots p_c^{\nu_c}} \tag{11.11}$$

где $p_i = px_i$ — парциальное давление компонента i (см. 10.24), можно определить параметр равновесия K. Если бы газ был идеальным, значение K было бы равно $K_p^{\mathrm{id}}(T)$ и не зависело бы от состава смеси; связь между K и $K_p^{\mathrm{id}}(T)$ дается уравнением

$$\mathbf{A} - \mathbf{A}^{\mathrm{id}} = \mathbf{R}T \ln \frac{K}{K_p^{\mathrm{id}}(T)} = -\sum_i \nu_i \int_0^p (v_i - v_i^{\mathrm{id}})\, dp. \tag{11.12}$$

Эта формула отчетливо показывает влияние уравнения состояния на положение химического равновесия. Пример ее использования будет приведен ниже. Заметим, что параметр K, который можно было бы назвать «псевдоконстантой» равновесия, зависит не только от T и p, но и от мольных долей компонентов смеси.

§ 2. ВИРИАЛЬНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ

Ограничимся вначале рассмотрением чистых газов, после чего перейдем к газовым смесям.

Давление газа с высокой степенью точности можно представить в виде ряда по степеням $1/v$ (v — мольный объем, равный V/n):

$$p = \frac{\mathbf{R}T}{v}\left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots\right), \tag{11.13}$$

где B, C — функции только температуры. Число членов, которое необходимо, чтобы в пределах точности измерений описать экспериментальные данные, изменяется от двух до четырех в зависимости от температуры и рассматриваемого интервала давлений. Коэффициенты B, C и т. д. называются вторым, третьим и т. д. *вириальными коэффициентами.*

Для газов, незначительно отличающихся от идеального, достаточно ограничиться двумя первыми членами разложения:

$$p = \frac{n\mathbf{R}T}{V}\left(1 + \frac{Bn}{V}\right). \tag{11.14}$$

Второй вириальный коэффициент имеет размерность объема на моль. В качестве единицы измерения объема часто выбирают *единицу Амага*, которая по определению равна мольному объему газа при 0° С и 1 *атм*. Точное значение этой единицы зависит от природы рассматриваемого газа, но приблизительно она равна $22{,}4 \times 10$ *см*^{3}/*моль*. В последнее время часто выражают B непосредственно в *см*^{3}/*моль*.

В табл. 11.1 приведены значения второго вириального коэффициента некоторых обычных газов в зависимости от температуры.

Второй вириальный коэффициент при низких температурах отрицателен, возрастает с ростом температуры и становится положительным при высоких температурах. Температура, при которой $B = 0$, называется *температурой Бойля.*

Статистическая механика позволяет выразить вириальные коэффициенты через интегралы, определяемые законом взаимодействия между молекулами газа [1]. На рис. 11.1 схематически изображена зависимость потенциальной энергии взаимодействия $\varepsilon(r)$ между двумя молекулами от расстояния r между центрами их тяжести. При сближении молекул потенциальная энергия сначала убывает, что соответствует их притяжению, проходит через минимум при $r = r^*$ и затем быстро возрастает, стремясь к бесконечности, так как при малых r молекулы отталкиваются друг от друга. Аналитическое выражение кривой потенциальной энергии приближенно можно представить в виде суммы потенциала притяжения, изменяющегося пропорционально r^{-6} и потенциала отталкивания, изменяющегося пропорционально r^{-12} или e^{-kr}. В связи с очень быстрым возрастанием потенциала отталкивания при малых расстояниях между молекулами для приближенных расчетов можно использовать потенциал, обращающийся в бесконечность при $r < D$. D является, таким образом, диаметром молекул, которые рассматриваются как взаимодействующие жесткие сферы. Потенциальная кривая для этого случая изображена на рис. 11.2.

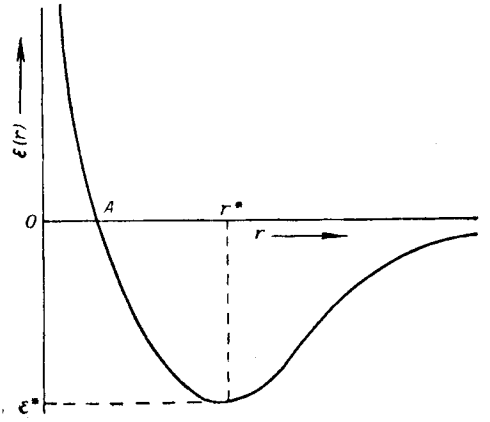


Рис. 11.1. Схематическое изображение потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия как функции расстояния между молекулами r.

Таблица 11.1

Второй вириальный коэффициент в единицах Амага *

T, °K	$10^4 \cdot B$				
	He	Ne	Ar	H_2	N_2
65,1	—	—9,35	—	—8,18	—
71,5	4,58	—	—	—	—
89,9	4,81	—	—	—	—
90,0	4,73	—	—	—2,47	—
90,5	—	—3,65	—	—	—
123	—	0,04	—	1,31	—
126,5	5,53	—	—	—	—
143	—	—	—	—	35,6
169,7	5,89	—	—	—	—
173	—	2,88	—28,7	4,08	—23,1
223	—	4,06	—16,9	5,39	—11,8
273	5,29	4,75	—9,86	6,24	—4,61
323	5,23	—	—4,92	6,76	—0,11
373	5,10	5,29	—1,92	6,94	2,74
423	—	—	0,52	—	5,14
473	4,93	5,82	2,08	7,00	6,85
573	4,69	6,14	5,01	—	9,21
673	4,54	6,12	6,83	—	10,5

* Библиографию см. в [20], стр. 283.

[1] См. Майер и Майер [34].

Уравнение, выведенное методами статистической механики и связывающее второй вириальный коэффициент с энергией межмолекулярного взаимодействия, имеет простую форму:

$$B(T) = \frac{\mathbf{N}}{2} \int_{\infty}^{0} (1 - e^{-\varepsilon(r)/\mathbf{k}T}) 4\pi r^2 \, dr, \tag{11.15}$$

где $\mathbf{N}$ — число Авогадро. Это уравнение позволяет рассчитать второй вириальный коэффициент, если известна теоретическая форма $\varepsilon(r)$, или же найти $\varepsilon(r)$ и, в частности, r^* и глубину минимума ε^* из измерений $B(T)$ при различных температурах [1]. То, что $B(T)$ отрицателен при низких температурах и положителен при высоких, означает, что при низких температурах значения интеграла в уравнении (11.15) определяются в основном теми значениями r, для которых $\varepsilon(r)$ отрицательна, а при высоких температурах бо́льшую роль играет область r, в которой $\varepsilon(r)$ положительна. Через $\varepsilon(r)$ можно выразить и другие вириальные коэффициенты. Выражения для третьего вириального коэффициента были получены де Буром [2] и Монтроллом и Майером [3].

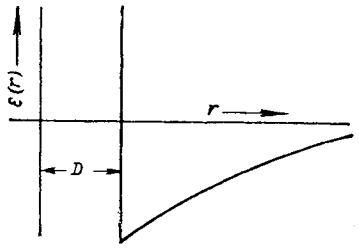


Рис. 11.2. Схематическое изображение потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия (приближение твердых сфер).

Свободную энергию слабо неидеального газа легко выразить через второй вириальный коэффициент. Применив (11.14) к (11.7), получим

$$F = F^{\mathrm{id}} + n^2 \frac{\mathbf{R}TB}{V} \tag{11.16}$$

и

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V} = \mu^{\mathrm{id}}(T, V, n) + \frac{2\mathbf{R}TBn}{V}. \tag{11.17}$$

Химический потенциал идеального газа определяется уравнением (10.11)

$$\mu^{\mathrm{id}} = \mu^{\dagger}(T) + \mathbf{R}T \ln p^{\mathrm{id}},$$

где p^{id} — давление, создаваемое n молями идеального газа в объеме V, так что $p^{\mathrm{id}} = n\mathbf{R}T / V$. Подставляя эти выражения в (11.17), получим

$$\mu = \mu^{\dagger}(T) + \mathbf{R}T \ln \frac{n\mathbf{R}T}{V} + \frac{2\mathbf{R}TBn}{V}. \tag{11.18}$$

Мольную энтропию газа можно найти с помощью уравнения

$$s = \frac{S}{n} = -\frac{1}{n}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,n} = s^{\mathrm{id}} - \frac{n\mathbf{R}}{V}\left(B + T\frac{dB}{dT}\right), \tag{11.19}$$

где s^{id} — энтропия, которую имел бы газ при тех же самых T и V, если бы он вел себя, как идеальный газ. Эту величину можно рассчитать, пользуясь уравнением (11.19), если известно уравнение состояния, а s измерена калориметрически (см. гл. IX). Именно таким путем были найдены поправки, использованные в численных расчетах в гл. IX.

---

[1] См. Майер и Майер [34]; Фаулер и Гуггенгейм [20], гл. VII.
[2] J. de Boer, Thesis (Amsterdam, 1940).
[3] E. W. Montroll, J. E. Mayer. J. Chem. Phys, 9, 626 (1941).

Вместо того, чтобы разлагать давление газа в ряд по степеням $1/v$, в виде степенного ряда можно представить объем газа:

$$V = \frac{n\mathbf{R}T}{p}(1 + B'p + C'p^2 + \ldots), \tag{11.20}$$

где B', C', ... — функции температуры.

Для слабо неидеального газа можно пренебречь всеми членами, начиная с p^2, и рассчитать свободную энергию Гиббса.

Так как $V^{id} = n\mathbf{R}T/p$, то

$$V - V^{id} = n\mathbf{R}TB',$$

и, в соответствии с (11.8),

$$G(T, p, n) = G^{id}(T, p, n) + \lim_{p \to 0} \int_{p_0}^{p} n\mathbf{R}TB'dp = G^{id}(T, p, n) + n\mathbf{R}TB'p. \tag{11.21}$$

Так как для однокомпонентной системы

$$G = n\mu, \tag{11.22}$$

то

$$\mu(T, p) = \mu^{id}(T, p) + \mathbf{R}TB'p. \tag{11.23}$$

Используя (10.11), получим

$$\mu = \mu^{\dagger}(T) + \mathbf{R}T \ln p + B'\mathbf{R}Tp. \tag{11.24}$$

Коэффициенты B', C', ... в (11.20) можно выразить через вириальные коэффициенты уравнения (11.13). В этом легко убедиться на примере второго вириального коэффициента. Из уравнения (11.13) следует, что

$$\frac{pv}{\mathbf{R}T} = 1 + \frac{B}{v} + \ldots,$$

тогда как (11.20) приводит к

$$\frac{pv}{\mathbf{R}T} = 1 + B'p + \ldots$$

Пренебрегая членами высших порядков,найдем

$$B = B'pv.$$

Поэтому с хорошим приближением можно записать

$$B = B'\mathbf{R}T. \tag{11.25}$$

В этом приближении вместо (11.20) получим

$$v = \frac{\mathbf{R}T}{p}\left(1 + \frac{B}{\mathbf{R}T}p\right), \tag{11.25'}$$

или

$$v = v^{id} + B. \tag{11.25''}$$

Второй вириальный коэффициент, таким образом, приблизительно равен разности между мольными объемами реального и идеального газов при одних и тех же температуре и давлении.

Рассмотрим, наконец, смесь двух химически невзаимодействующих слабо неидеальных газов. Поскольку теперь необходимо учитывать взаимодействие как между одинаковыми, так и между различными молекулами, уравнение (11.14) нужно записать в более общей форме:

$$p = \frac{n_1 + n_2}{V}\mathbf{R}T + \frac{\mathbf{R}T}{V^2}(B_{11}n_1^2 + 2B_{12}n_1n_2 + B_{22}n_2^2). \tag{11.26}$$

Коэффициент B_{11} относится к взаимодействию между молекулами типа 1, B_{12} — к взаимодействию между неодинаковыми молекулами 1 и 2, а B_{22} — к взаимодействию молекул типа 2. Переходя к мольным долям, получим

$$p = \frac{n\mathbf{R}T}{V} + \frac{\mathbf{R}Tn^2}{V^2}(B_{11}x_1^2 + 2B_{12}x_1x_2 + B_{22}x_2^2). \tag{11.27}$$

Сравнивая полученное выражение с (11.14), видим, что второй вириальный коэффициент смеси можно определить как квадратичную функцию мольных долей

$$B = B_{11}x_1^2 + 2B_{12}x_1x_2 + B_{11}x_2^2. \tag{11.28}$$

Нужно подчеркнуть, что для определения второго вириального коэффициента смеси недостаточно знания вириальных коэффициентов каждого из чистых газов, помимо этого необходимо также знать B_{12}.

Для коэффициента B_{12} статистическая механика приводит к уравнению, аналогичному (11.15) [1]:

$$B_{12}(T) = \frac{\mathbf{N}}{2}\int_{\infty}^{0}(1 - e^{-\varepsilon_{12}(r)/\mathbf{k}T})\,4\pi r^2\,dr, \tag{11.29}$$

где $\varepsilon_{12}(r)$ — энергия взаимодействия между молекулами 1 и 2. Таким образом, изучение вириальных коэффициентов двойных газовых смесей позволяет, по крайней мере в принципе, определить не только энергию взаимодействия ε_{11} и ε_{22} между молекулами одного и того же вида, но и энергию ε_{12}. В этом направлении, однако, пока проделана небольшая работа [2].

Как и прежде, мы можем найти свободную энергию смеси

$$F = F^{\mathrm{id}} + \mathbf{R}T\frac{B_{11}n_1^2 + 2B_{12}n_1n_2 + B_{22}n_2^2}{V} \tag{11.30}$$

и химические потенциалы обоих компонентов:

$$\left.\begin{aligned}\mu_1 &= \left(\frac{\partial F}{\partial n_1}\right)_{T,\,V,\,n_2} = \mu_1^{\mathrm{id}} + 2\mathbf{R}T\frac{B_{11}n_1 + B_{12}n_2}{V};\\ \mu_2 &= \left(\frac{\partial F}{\partial n_2}\right)_{T,\,V,\,n_1} = \mu_2^{\mathrm{id}} + 2\mathbf{R}T\frac{B_{12}n_1 + B_{22}n_2}{V}.\end{aligned}\right\} \tag{11.31}$$

Пользуясь (10.34), последним уравнениям можно также придать форму

$$\left.\begin{aligned}\mu_1 &= \mu_1^{\dagger}(T) + \mathbf{R}T\ln\frac{n_1\mathbf{R}T}{V} + 2\mathbf{R}T\frac{B_{11}n_1 + B_{12}n_2}{V};\\ \mu_2 &= \mu_2^{\dagger}(T) + \mathbf{R}T\ln\frac{n_2\mathbf{R}T}{V} + 2\mathbf{R}T\frac{B_{12}n_1 + B_{22}n_2}{V}.\end{aligned}\right\} \tag{11.32}$$

---

[1] См. Фаулер и Гуггенгейм [20], стр. 265.

[2] См. D. M. Newitt. The Design of High Pressure Plants (Oxford, 1940); J. A. Beattie, W. H. Stokmayer. J. Chem. Phys., **10**, 473 (1942); H. J. Lunbeck, A. J. H. Boerboom Physica, **17**, 76 (1951).

§ 3. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ВАН ДЕР ВААЛЬСА

Уравнение состояния ван дер Ваальса имеет вид

$$p = \frac{\mathbf{R}T}{v-b} - \frac{a}{v^2}, \tag{11.33}$$

где a и b — постоянные. Для слабо неидеального газа $1/(v-b)$ можно разложить в ряд по степеням b/v. Пренебрегая членами высших порядков, начиная с $(b/v)^2$, получим

$$p = \frac{\mathbf{R}T}{v}\left(1 + \frac{b - \dfrac{a}{\mathbf{R}T}}{v}\right). \tag{11.34}$$

Сравнивая это уравнение с (11.14), видим, что второй вириальный коэффициент равен

$$B(T) = b - \frac{a}{\mathbf{R}T}. \tag{11.35}$$

Температура Бойля, при которой B обращается в нуль, определяется соотношением

$$T_B = \frac{a}{\mathbf{R}b}. \tag{11.36}$$

Выражение для свободной энергии газа ван дер Ваальса можно получить, подставляя (11.33) в (11.7):

$$F(T, V, n) = F^{\mathrm{id}}(T, V, n) - \lim_{V_0 \to \infty} \int_{V_0}^{V} \left(\frac{n\mathbf{R}T}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} - \frac{n\mathbf{R}T}{V} \right) dV = \tag{11.37}$$

$$= F^{\mathrm{id}}(T, V, n) - n\mathbf{R}T \ln \frac{V - nb}{V} - \frac{n^2 a}{V}. \tag{11.38}$$

Теперь можно определить все термодинамические функции газа ван дер Ваальса.

Энтропия равна

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = S^{\mathrm{id}} + n\mathbf{R} \ln \frac{V - nb}{V}, \tag{11.39}$$

т. е. энтропия идеального газа при тех же T и V равна наблюдаемой энтропии газа минус $n\mathbf{R} \ln (V - nb)/V$. Отметим, что если уравнение (11.35) подставить в (11.19), то разность между энтропией реального и идеального газов окажется равной $n^2\mathbf{R}b/V$. Это кажущееся противоречие объясняется тем, что при отыскании второго вириального коэффициента мы пренебрегли членами, содержащими b/V в степени выше первой.

Внутреннюю энергию газа найдем, используя уравнение Гиббса — Гельмгольца

$$U = -T^2 \left[\frac{\partial \dfrac{F}{T}}{\partial T} \right]_V = U^{\mathrm{id}} - \frac{n^2 a}{V}. \tag{11.40}$$

Для теплоемкости при постоянном объеме получим

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right) = C_V^{\mathrm{id}}(T), \tag{11.41}$$

т. е. газ ван дер Ваальса имеет при данной температуре ту же теплоемкость при постоянном объеме, что и идеальный газ. К такому результату приводят все уравнения состояния, в которых давление линейно связано с температурой. Это можно показать в общей форме, исходя из соотношения (ср. (4.2))

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T}.$$

Используя первое из уравнений (4.38), найдем, что

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

и

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V. \tag{11.42}$$

(11.42) означает, что для всех уравнений состояния, в которых давление линейно связано с температурой,

$$\frac{\partial C_V}{\partial V} = 0. \tag{11.43}$$

Однако в действительности реальные газы не ведут себя таким образом и их теплоемкость не равна теплоемкости идеального газа. В качестве примера на рис. 11.3 изображена зависимость мольной теплоемкости аммиака от T и p.

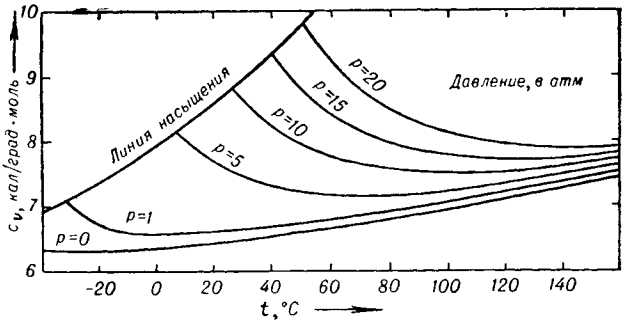


Рис. 11.3. Мольная теплоемкость c_v аммиака как функция T и p (ср. Эйкен [17], стр. 100).

Из сказанного выше ясно, что уравнение ван дер Ваальса интересно в основном при качественном рассмотрении. Его непригодность для количественного описания иллюстрируется также данными табл. 11.2, в которой значения произведения pv для CO_2 при 40° С, рассчитанные по уравнению ван дер Ваальса, сопоставлены с наблюдаемыми значениями.

Согласие с экспериментом можно существенно улучшить, если принять, что коэффициенты a и b сами являются функциями температуры и объема [1], но мы не будем здесь обсуждать эти поправки, носящие эмпирический характер.

[1] См. особенно ван Лаар [48].

Уравнение ван дер Ваальса легко распространить на бинарные смеси. В этом случае коэффициенты a и b являются квадратичными функциями мольных долей [1]:

$$\left.\begin{aligned} a &= a_1x_1^2 + 2a_{12}x_1x_2 + a_2x_2^2, \\ b &= b_1x_1^2 + 2b_{12}x_1x_2 + b_2x_2^2. \end{aligned}\right\} \qquad (11.44)$$

Коэффициент a_{12} характеризует силы взаимодействия, возникающие между неодинаковыми молекулами. Лондон [2] показал, что в первом приближении для a_{12} можно записать

$$a_{12} = \sqrt{a_1a_2}, \qquad (11.45)$$

а коэффициент b, связанный с объемом, занимаемым самими молекулами, при грубых расчетах можно считать линейной функцией мольных долей. Эти упрощения позволяют представить коэффициенты a и b для смеси газов в виде

$$a = (\sqrt{a_1x_1} + \sqrt{a_2x_2})^2; \qquad (11.46)$$

$$b = b_1x_1 + b_2x_2. \qquad (11.47)$$

Эти упрощенные уравнения легко распространяются на системы, содержащие более 2 компонентов, и будут поэтому использованы в следующем параграфе. Более подробное обсуждение вопроса о пределах применимости уравнения ван дер Ваальса читатель может найти в работах Больцмана [3] и Рокарда [4].

Таблица 11.2*

(p в *атм*; v в *см*^{3}·*моль*)

p	pv (набл.)	pv (рассч.)
1	25574	25597
10	24485	24713
25	22500	23060
50	19000	19750
80	9500	10700
100	6930	8890
200	10500	14100
500	22000	29700
1000	40000	54200

* Ср. ван Лаар [48].

§ 4. ВЛИЯНИЕ НЕИДЕАЛЬНОСТИ ГАЗА НА ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Уравнения, выведенные в предыдущем параграфе, могут быть использованы для расчета влияния давления на сродство и константу равновесия в смеси реагирующих газов.

Рассчитаем свободную энергию Гиббса для смеси реальных газов. Используя уравнение ван дер Ваальса и подставляя вириальный коэффициент (11.35) в (11.21), а также учитывая, что $B' = B/\mathbf{R}T$, получим

$$G = G^{\mathrm{id}} + np\left(b - \frac{a}{\mathbf{R}T}\right). \qquad (11.48)$$

---

[1] K. A. Lorentz. Ann. Physik, **12**, 122, 660 (1881).

[2] F. London. Trans. Faraday Soc., **33**, 19 (1937).

[3] L. Boltzmann. Vorlesungen über Gastheorie, 3rd Edition (Leipzig, 1923) (Есть русский перевод: Л. Больцман, Лекции по теории газов. М., Гос. изд-во техн.-теор. лит-ры, 1956. (*Прим. ред.*)

[4] Y. Rocard. Ann. Phys., [2], 8, 5 (1927).

Коэффициенты a и b в этом уравнении можно заменить их приближенными значениями (11.46) и (11.47), что приводит к

$$G = G^{\mathrm{id}} + \frac{p}{\mathbf{R}T}\left[\mathbf{R}T\sum_i b_i n_i - \frac{1}{n}\left(\sum_i \sqrt{a_i}\, n_i\right)^2\right]. \qquad (11.49)$$

Сродство реакции получим дифференцированием по ξ (ср. (4.30)):

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}^{\mathrm{id}} - \frac{p}{\mathbf{R}T}\left[\mathbf{R}T\sum_i b_i \nu_i - 2\left(\sum_i \sqrt{a_i} x_i\right)\left(\sum_i \sqrt{a_i}\nu_i\right) + \nu\left(\sum_i \sqrt{a_i} x_i\right)^2\right]. \qquad (11.50)$$

Следуя методу, использовавшемуся в § 1 этой главы, введем параметр равновесия K, определяемый (11.11), и получим

$$\ln\frac{K}{K_p^{\mathrm{id}}(T)} = -\frac{p}{(\mathbf{R}T^2)}\left[\mathbf{R}T\sum_i b_i \nu_i - 2\left(\sum_i \sqrt{a_i} x_i\right)\left(\sum_i \sqrt{a_i}\nu_i\right) + \nu\left(\sum_i \sqrt{a_i} x_i\right)^2\right]. \qquad (11.51)$$

Это уравнение определяет влияние неидеальности газов на константу равновесия. Следует отметить, что при $p \to 0$ K приближается к K (T).

Пример. *Синтез аммиака* [1].

Если бы газовую смесь можно было рассматривать как смесь идеальных газов, то

$$\frac{p^2_{\mathrm{NH_3}}}{p^3_{\mathrm{H_2}} p_{\mathrm{N_2}}} = K_p^{\mathrm{id}}(T), \qquad (11.52)$$

где $K_p{}^{\mathrm{id}}$ — функция температуры, но не давления. Однако экспериментально найдено, что произведение парциальных давлений при равновесии заметно зависит от общего давления. Для того, чтобы рассчитать отношения $K / K_p{}^{\mathrm{id}}$ при разных давлениях и сравнить результаты расчета с экспериментальными данными, воспользуемся уравнением (11.51). Значения коэффициентов a и b уравнения ван дер Ваальса для различных компонентов известны из измерений их критических параметров и равны:

$b_{\mathrm{N_2}} = 40{,}5$ *см*³/*моль*, $\sqrt{a_{\mathrm{N_2}}} = 1{,}135\times10^3$ *атм*$^{1/2}$ *см*³/*моль*;

$b_{\mathrm{H_2}} = 19{,}4$ *см*³/*моль*, $\sqrt{a_{\mathrm{H_2}}} = 0{,}3987\times10^3$ »

$b_{\mathrm{NH_3}} = 40{,}87$ *см*³/*моль*, $\sqrt{a_{\mathrm{NH_3}}} = 1{,}935\times10^3$ »

Если в исходной смеси N_2 и H_2 содержались в эквивалентных количествах, то это дает одну связь между $x_{\mathrm{N_2}}$, $x_{\mathrm{H_2}}$ и $x_{\mathrm{NH_3}}$. Поэтому, используя известное значение $K_p{}^{\mathrm{id}}$ и применяя, если необходимо, метод последовательных приближений, можно рассчитать значения мольных долей при равновесии и отсюда $K / K_p{}^{\mathrm{id}}$. Рассчитанные и экспериментальные значения для 450° С приведены в табл. 11.3.

Таблица 11.3

p (*атм*)	K/K_p^{id} (набл.)	K/K_p^{id} (рассч.)
100	1,11	1,056
300	1,355	1,257
600	1,985	1,798
1000	3,566	3,301

Рассмотренный метод дает вполне удовлетворительные результаты вплоть до давления 1000 *атм*. Лучшего согласия при применении уравнения ван дер Ваальса для учета неидеальности газа нельзя было и ожидать.

[1] F. G. Keyes. The Nucleus, **19**, 204 (1942).

§ 5. ЛЕТУЧЕСТЬ РЕАЛЬНОГО ГАЗА

Влияние межмолекулярных сил на термодинамические свойства газа удобно выражать, пользуясь понятием летучести газа [1].

Как мы уже видели (см. (10.11)), для идеального газа

$$\mu = \mu^{\dagger}(T) + \mathbf{R}T \ln p.$$

Запишем для любого реального газа аналогичное уравнение

$$\boxed{\mu = \mu^{\dagger}(T) + \mathbf{R}T \ln p^*(T, p),} \tag{11.53}$$

где $\mu^{\dagger}(T)$ — та же самая функция, что и для идеального газа. Вследствие наличия межмолекулярных взаимодействий величина p^*, называемая *летучестью*, является функцией как температуры T, так и давления p. Эта форма уравнения имеет то преимущество, что химический потенциал реального газа с ее помощью записывается точно таким же образом, как и для идеального газа, только p заменяется на p^*. Отметим, что p^*, подобно p, является интенсивной переменной.

При достаточно низких давлениях все газы идеальны и летучесть становится равной давлению:

$$\lim_{p \to 0} \frac{p^*}{p} = 1. \tag{11.54}$$

Установим соотношения между p^* и другими термодинамическими свойствами.

Так как $[\partial(\mu / T) / \partial T]_p = -h / T^2$, из (11.53) следует

$$\frac{\partial \left(\frac{\mu^{\dagger}}{T}\right)}{\partial T} + \mathbf{R} \frac{\partial \ln p^*}{\partial T} = -\frac{h}{T^2}. \tag{11.55}$$

Для идеального газа $p^* = p$, и (11.55) принимает вид

$$\frac{\partial \left(\frac{\mu^{\dagger}}{T}\right)}{\partial T} = -\frac{h^{\mathrm{id}}}{T^2}. \tag{11.56}$$

Вычитая (11.56) из (11.55), получим

$$\frac{\partial \ln p^*}{\partial T} = -\frac{h - h^{\mathrm{id}}}{\mathbf{R}T^2}. \tag{11.57}$$

Подобным же образом из (6.28) найдем

$$\frac{\partial \ln p^*}{\partial p} = \frac{v}{\mathbf{R}T}. \tag{11.58}$$

Летучесть можно рассчитать непосредственно, поскольку, используя (11.53), уравнению (11.9) можно придать вид

$$\mathbf{R}T \ln \frac{p^*}{p} = \lim_{p_0 \to 0} \int_{p_0}^{p} (v - v^{\mathrm{id}})\, dp. \tag{11.59}$$

[1] G. N. Lewis, Proc. Amer. Acad., **37**, 49 (1901); Z. physik. Chemie, **38**, 205 (1901).

Интеграл можно найти графически или аналитически, используя уравнение состояния. Например, используя уравнение состояния в форме (11.20), получим

$$\ln\frac{p^*}{p} = B'p + \frac{1}{2}C'p^2 + \frac{1}{3}D'p^3 + \ldots \qquad (11.60)$$

Соотношение между летучестью и вторым вириальным коэффициентом слабо неидеального газа может быть выражено несколькими способами.

Если принять, что $C', D', \ldots$ в (11.60) равны нулю и выразить B' через второй вириальный коэффицент B, то

$$\ln\frac{p^*}{p} = \frac{Bp}{\mathbf{R}T}. \qquad (11.61)$$

С другой стороны, сравнивая (11.18) и (11.53), получим

$$\ln p^* = \ln\frac{n\mathbf{R}T}{V} + \frac{2Bn}{V} = \ln p^{\mathrm{id}} + \frac{2Bn}{V}. \qquad (11.62)$$

Если отношение $2Bn\,/\,V$ мало по сравнению с единицей, можно записать

$$\ln p^* = \ln\frac{n\mathbf{R}T}{V} + \ln\left(1 + \frac{2Bn}{V}\right). \qquad (11.63)$$

Таким образом, для газа, слабо отличающегося от идеального,

$$p^* = \frac{n\mathbf{R}T}{V}\left(1 + \frac{2Bn}{V}\right). \qquad (11.64)$$

Уравнение состояния газа можно записать в форме (11.14)

$$p = \frac{n\mathbf{R}T}{V}\left(1 + \frac{Bn}{V}\right), \qquad (11.65)$$

что при сравнении с (11.64) дает

$$p^* - p = \frac{n\mathbf{R}T}{V}\cdot\frac{Bn}{V} = p - p^{\mathrm{id}}. \qquad (11.66)$$

Примеры.

а. Второй вириальный коэффициент паров бензола при 75° С равен 1000 *см*³/*моль*. Летучесть бензола при давлении 0,75 *атм* и 75° С найдем по уравнению (11.61)

$$\ln p^* = \ln(0{,}75) - (1000 \times 0{,}75)\,/\,(82{,}07 \times 348{,}1);\quad p^* = 0{,}73\ \textit{атм}.$$

б. Давление насыщенного пара фторбензола при $T = 382{,}0°$ К равно 1,974 *атм*. Мольный объем пара равен

$$v = V\,/\,n = 15\,000\ \textit{см}^3\,/\,\textit{моль},$$

откуда

$$p^{\mathrm{id}} = \frac{n\mathbf{R}T}{V} = \frac{82{,}07 \times 382{,}1}{15000} = 2{,}085\ \textit{атм}.$$

Таким, образом, $p - p^{\mathrm{id}} = 1{,}974 - 2{,}085 = -0{,}111$ *атм*.
Летучесть насыщенного пара, согласно (11.66), равна $p^* = p - 0{,}111 = 1{,}86$ *атм*.

§ 6. ЛЕТУЧЕСТИ В СМЕСИ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Определение парциального давления (10.24) применимо как к идеальным, так и к реальным газам.

Как мы уже видели (см. 10.34), в смеси идеальных газов

$$\mu_i = \mu_i^{\dagger}(T) + \mathbf{R}T\ln p_i.$$

По аналогии запишем для смеси реальных газов

$$\boxed{\mu_i = \mu_i^{\dagger}(T) + \mathbf{R}T \ln p_i^*,} \tag{11.67}$$

где $\mu_i^{\dagger}(T)$ — те же функции, что и для идеальных газов, а все эффекты межмолекулярного взаимодействия включены в летучести p_i^*, являющиеся, таким образом, функциями температуры T и парциальных давлений, или, что то же самое, функциями от T, p, $n_1, \ldots, n_c$. Уравнение (11.67) определяет функцию p_i^*.

Это уравнение, как и ранее, сохраняет общую форму уравнения для смеси идеальных газов, но парциальные давления в нем заменены на летучести. Например, для двойной смеси с уравнением состояния (11.26), сравнивая (11.32) и (11.67), получим

$$\left.\begin{aligned} \ln p_1^* &= \ln \frac{n_1 \mathbf{R}T}{V} + 2\frac{B_{11}n_1 + B_{12}n_2}{V}; \\ \ln p_2^* &= \ln \frac{n_2 \mathbf{R}T}{V} + 2\frac{B_{12}n_1 + B_{22}n_2}{V}. \end{aligned}\right\} \tag{11.68}$$

Рассуждения предыдущего параграфа без изменения применимы к случаю смеси газов. Поэтому, так же как и для чистого газа, летучесть можно рассчитать по уравнению ср. (11.59))

$$\mathbf{R}T \ln \frac{p_i^*}{p} = \lim_{p_0 \to 0} \int_{p_0}^{p} (v_i - v_i^{\mathrm{id}})\, dp. \tag{11.69}$$

Для расчета летучести одного из компонентов смеси при данной температуре, необходимо знать только его парциальный мольный объем как функцию давления. При этом можно использовать либо непосредственно определяемые значения v_i, либо воспользоваться уравнением состояния, подобным выведенному из уравнения ван дер Ваальса в § 4 этой главы. Можно также применить *правило Льюиса,* согласно которому

$$p_i^* = (p_i^*)^0 x_i, \tag{11.70}$$

где $(p_i^*)^0$ — летучесть чистого i при температуре T и давлении p. Это правило приводит к качественно верным результатам [1], но, поскольку им не учитываются все смешанные члены в выражениях для вириальных коэффициентов, оно не может выполняться с высокой точностью.

Через летучести легко выразить сродство реакции. Из определения (11.67) немедленно следует

$$\mathbf{A} = \mathbf{R}T \ln \frac{K_p(T)}{(p_1^*)^{\nu_1} \ldots (p_c^*)^{\nu_c}}, \tag{11.71}$$

где $K_p(T)$ имеет то же значение, что и для смеси идеальных газов. Химическое равновесие характеризуется состоянием, в котором

$$\boxed{K_p(T) = (p_1^*)^{\nu_1} \ldots (p_c^*)^{\nu_c}.} \tag{11.72}$$

(11.72) распространяет на реальные газы закон действующих масс Гульдберга и Вааге. Вводя летучести, мы получаем возможность сохранить для всех реальных газов ту же самую форму уравнений сродства реакции и закона действующих масс, которая справедлива для идеальных газов.

[1] См. И. Р. Кричевский, J. Amer. Chem. Soc., 59, 2733 (1937); R. H. Ewell, Ind. Eng. Chem., 32, 147 (1940).

§ 7. АКТИВНОСТИ И КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ В СМЕСИ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Вместо того, чтобы исходить для идеальных газов из уравнения

$$\mu_i = \mu_i^{\dagger}\ (T) + \mathbf{R}T \ln p_i$$

и распространять его на реальные газы, вводя летучести, с равным основанием можно начать с уравнения (10.35)

$$\mu_i = \mu_i^0 (T, p) + \mathbf{R}T \ln x_i,$$

где x_i — мольная доля компонента i. Распространяя это уравнение на реальные газы, запишем

$$\boxed{\mu_i = \mu_i^0 (T, p) + \mathbf{R}T \ln a_i,} \tag{11.73}$$

где μ_i^0 — та же функция, что и в уравнении (10.35). Все эффекты, связанные с межмолекулярным взаимодействием, включаются, таким образом, в функцию $a_i(T, p, n_1, \ldots, n_c)$, называемую *активностью* компонента i. При уменьшении общего давления активность каждого компонента стремится к его мольной доле:

$$\lim_{p \to 0} \frac{a_i(T, p, n_1, \ldots, n_c)}{x_i} = 1. \tag{11.74}$$

Следует отметить, что a_i, подобно x_i, является интенсивной переменной.

Здесь мы имеем дело с неидеальной системой (см. гл. VII, § 8), которую можно сравнивать с идеальной системой сравнения — с газовой смесью того же самого состава и при той же температуре, но при давлении достаточно низком для того, чтобы смесь вела себя, как смесь идеальных газов. Поэтому к рассматриваемому случаю можно применить все соотношения, выведенные в гл. VII, § 8. В частности, можно ввести коэффициенты активности, определяемые как

$$\gamma_i = a_i / x_i \tag{11.75}$$

и обладающие свойством

$$\lim_{p \to 0} \gamma_i = 1. \tag{11.76}$$

В смеси идеальных газов все коэффициенты активности равны единице. Значения $1 - \gamma_i$ или $\ln \gamma_i$ можно, следовательно, использовать как меру отклонений от законов идеальных газов.

Связь между летучестью и коэффициентом активности устанавливается соотношением

$$p_i^* / p_i = \gamma_i, \tag{11.77}$$

вытекающим из (10.36) и (11.73). Действительно, сочетание этих уравнений приводит к

$$\mu_i = \mu^{\dagger}(T) + \mathbf{R}T \ln p + \mathbf{R}T \ln x_i \gamma_i,$$

откуда

$$\mu_i = \mu^{\dagger}\ (T) + \mathbf{R}T \ln p_i \gamma_i.$$

Сравнивая последнее выражение с (11.67), приходим к (11.77).

Коэффициенты активности можно рассчитывать тем же способом, что и летучести. Поскольку $\gamma_i = p_i^* / p_i$, (11.69) немедленно приводит к

$$\mathbf{R}T \ln \gamma_i = \lim_{p_0 \to 0} \int_{p_0}^{p} (v_i - v_i^{\mathrm{id}})\, dp. \tag{11.78}$$

Если использовать, например, уравнение состояния в форме

$$v_i = \frac{\mathbf{R}T}{p}(1 + B_i' p), \tag{11.79}$$

аналогичной (11.25′), то

$$\ln \gamma_i = B_i' p. \tag{11.80}$$

Коэффициенты активности можно также получить непосредственно из (11.49): используя (7.65) и (6.15), получим уравнение

$$\mathbf{R}T \ln \gamma_i = \frac{p}{\mathbf{R}T}\left[\mathbf{R}T\, b_i + \frac{1}{n^2}\left(\sum_i \sqrt{a_i}\, n_i\right)^2 - \frac{2}{n}\sqrt{a_i}\left(\sum_i \sqrt{a_i}\, n_i\right)\right] =$$

$$= \frac{p}{\mathbf{R}T}\left[\mathbf{R}T\, b_i + \left(\sum_i \sqrt{a_i}\, x_i\right)^2 - 2\sqrt{a_i}\left(\sum_i \sqrt{a_i} x_i\right)\right], \tag{11.81}$$

определяющее коэффициент активности i-го компонента газовой смеси, подчиняющейся уравнению ван дер Ваальса.

В гл. VII уже были получены выражения, определяющие сродство реакции и условия химического равновесия через коэффициенты активности. Мы не будем здесь повторять эти результаты, но обратим внимание на то, что условию равновесия (7.75)

$$K(T, p) = (x_1\gamma_1)^{\nu_1} \ldots (x_c\gamma_c)^{\nu_c} \tag{11.82}$$

можно придать вид

$$K_p(T) = (p_1\gamma_1)^{\nu_1} \ldots (p_c\gamma_c)^{\nu_c}, \tag{11.83}$$

так как $p_i = p x_i$ и $K(T, p) = K_p(T) p^{-\nu}$ (см. 10.42).

Использовавшийся в (11.11) и (11.51) параметр равновесия

$$K = p_1^{\nu_1} \ldots p_c^{\nu_c}$$

связан с $K_p(T)$ соотношением

$$K = \frac{K_p(T)}{\gamma_1^{\nu_1} \cdots \gamma_c^{\nu_c}}. \tag{11.84}$$

Таким образом, изменение K с составом системы определяется зависимостью коэффициентов активности компонентов системы от состава.

В реальной газовой смеси все стандартные величины (см. табл. 7.2) имеют те же значения, что и для идеального газа при той же температуре и том же давлении. Это непосредственно следует из того, что и для реальных и для идеальных газов используется одна и та же функция $\mu^0(T, p)$. Значения стандартного сродства в обоих случаях также равны.

ГЛАВА XII

КОНДЕНСИРОВАННЫЕ ФАЗЫ

В этой главе будут рассмотрены однокомпонентные конденсированные (твердые или жидкие) фазы; растворы будут рассмотрены в последующих главах.

§ 1. КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСШИРЯЕМОСТИ И СЖИМАЕМОСТИ

Термодинамический коэффициент расширяемости (α) *и термодинамический коэффициент сжимаемости* ($\varkappa$) определяются уравнениями

$$\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p, \quad \varkappa = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T, \tag{12.1}$$

где $v(T, p)$ — мольный объем. Мы будем также использовать термодинамический коэффициент давления (β), определяемый соотношением

$$\beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \tag{12.2}$$

Из математического тождества

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = 0 \tag{12.3}$$

следует, что

$$\beta = \frac{1}{p}\frac{\alpha}{\varkappa}. \tag{12.4}$$

Это соотношение позволяет вычислять β по α и $\varkappa$.

В табл. 12.1 приведены значения v, α и $\varkappa$ для меди при различных температурах и давлении, равном одной атмосфере.

Таблица 12.1

T, °K	$\alpha \cdot 10^6$, *град.*$^{-1}$	$\varkappa \cdot 10^{12}$, *дина*$^{-1}$*см*^{2}	v, *см*^{3}/*моль*
103	31,2	0,72	7,04
123	36,3	0,72	7,04
143	39,3	0,73	7,05
183	44,1	0,74	7,06
223	46,7	0,75	7,07
283	48,9	0,77	7,10
585	55,8	0,86	7,23

Как видно, коэффициент расширяемости быстро уменьшается при понижении температуры. Изучение свойств твердых тел при низких температурах показывает, что такое поведение присуще всем твердым телам; при этом коэффициент расширяемости приближается к некоторому постоянному значению при высоких температурах и стремится к нулю при понижении температуры до абсолютного нуля. Это следует из теоремы Нернста (см. гл. IX), так как в соответствии с (4.39)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

и при достаточно низких температурах S стремится к нулю при любом давлении. Поэтому и $\partial S / \partial p$ и $\partial V / \partial T$ должны стремиться к нулю. Для некоторых кристаллических веществ это иллюстрируется рис. 12.1 [1].

Сжимаемость также уменьшается при понижении температуры, но при приближении к абсолютному нулю она стремится к предельному значе-

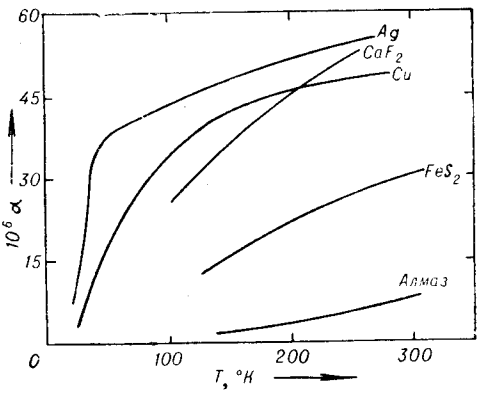


Рис. 12.1. Коэффициенты расширяемости кристаллических тел в зависимости от температуры (по Симону [1])

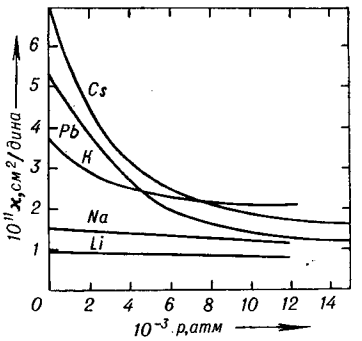


Рис. 12.2. Коэффициенты сжимаемости щелочных металлов в зависимости от давления (1 *атм* ≈ ≈ 10^6 *дина/см²*).

нию, отличному от нуля. Так, для меди значение $\varkappa$, экстраполированное к $T = 0$, равно $0{,}71 \cdot 10^{-6}$ *атм*$^{-1}$, или приблизительно $0{,}71 \cdot 10^{-12}$ *дина*$^{-1}$*см*^{2} (ср. табл. 12.1).

Сжимаемость зависит и от давления [2], но, как показано на рис. 12,2, это изменение несущественно, если давление не превышает нескольких сотен атмосфер.

Для жидкостей коэффициенты сжимаемости приблизительно в сто раз больше ($\varkappa \sim 10^{-4}$ *атм*$^{-1}$), чем для твердых тел. Это различие, однако, невелико по сравнению с различием в сжимаемости жидкостей и газов. Для идеального газа

$$\varkappa = -\frac{1}{v}\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{RT}{p}\right) = \frac{1}{p},$$

и $\varkappa$ имеет величину порядка 1 *атм*$^{-1}$, что превышает сжимаемость жидкостей в 10^4 раз. Относительно низкая сжимаемость твердых тел демонстрируется опытами Бриджмена при очень высоких давлениях: чтобы уменьшить объем щелочного металла вдвое, необходимо давление 45 000 *атм*.

---

[1] См. F. E. Simon. Erg. Naturw., 9, 239 (1930).
[2] P. W. Bridgman, Rev. Med. Phys., 18, 1 (1948).

Коэффициенты расширяемости и сжимаемости конденсированных фаз связаны с разностью между теплоемкостями при постоянном давлении и при постоянном объеме. Записав уравнение (4.45) для одного моля вещества и подставив в него (12.1) и (12.2), получим

$$c_p - c_v = T\frac{v\alpha^2}{\varkappa}. \tag{12.5}$$

Например, для меди при 25° С, используя данные табл. 12.1, найдем

$$c_p - c_v = \frac{293 \times 7{,}1\,(49{,}2)^2 \times 10^{-12}}{0{,}77 \times 10^{-12}} = 6{,}5 \times 10^6\ эрг/град \cdot моль = 0{,}15\ кал/град \cdot моль.$$

Так как c_v близка к 6 *кал/град·моль*, разность между теплоемкостями для твердых тел невелика. Для жидкостей эта разность может быть гораздо большей, например для ртути при 630° С $c_p = 6{,}72$ и $c_v = 5{,}29$ *кал/град·моль*.

Влияние давления на c_p также связано с термодинамическим коэффициентом расширяемости. Если уравнение (4.39)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{12.6}$$

продифференцировать по T, учитывая, что в соответствии с (4.2)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}, \tag{12.7}$$

то для одного моля вещества можно записать

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p. \tag{12.8}$$

В связи с (12.1) это выражение принимает вид

$$\frac{\partial c_p}{\partial p} = -Tv\left[\frac{\partial \alpha}{\partial T} + \alpha^2\right] \simeq -Tv\frac{\partial \alpha}{\partial T}, \tag{12.9}$$

поскольку α^2 мала по сравнению с $\partial\alpha / \partial T$ (см. табл. 12.1).

Таким образом, изменение c_p с давлением определяется изменением α под влиянием температуры. Так как $\partial\alpha / \partial T$ всегда положительна, теплоемкость при постоянном давлении уменьшается с увеличением давления, но этот эффект становится незначительным при высоких температурах из-за быстрого падения $\partial\alpha / \partial T$ (см. рис. 12.1). Аналогичное выражение можно получить для $\frac{\partial c_v}{\partial V}$[1].

§ 2. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ

Рассмотрим сначала область сравнительно невысоких давлений (< 100 *атм*), в которой коэффициент сжимаемости можно считать независящим от давления. Проинтегрировав второе из уравнений (12.1) по p, получим

$$v(T, p) = v(T, 0)\,e^{-\varkappa p} \simeq v(T,0)\,(1 - \varkappa p), \tag{12.10}$$

[1] $\frac{\partial c_v}{\partial V} = T^2\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = T\left(\frac{\partial (p\beta)}{\partial T}\right)_v = Tp\left[\left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_v + \beta^2\right]$. (Прим. ред.)

где $v(T, 0)$ — мольный объем, экстраполированный к $p = 0$; $v(T, 0)$ зависит только от температуры.

Уравнение (12.10) является уравнением состояния для обычных давлений и выполняется при условии

$$\varkappa p \ll 1, \tag{12.11}$$

т. е. при $p < \sim 100$ *атм*, так как $\varkappa$ имеет величину порядка 10^{-6} или 10^{-4} *атм*$^{-1}$, в зависимости от того, имеем ли мы дело с твердым телом или с жидкостью.

Чтобы распространить это уравнение на более высокие давления, можно представить $v(T, p)$ степенным рядом

$$v(T, p) = v(0, 0)(1 + a_0 + a_1 p + \ldots), \tag{12.12}$$

где $v(0, 0)$ — мольный объем, экстраполированный к $T = 0$ и $p = 0$, а коэффициенты $a_0, a_1, \ldots$ зависят только от температуры. Тогда для $v(T, 0)$ в (12.10) можно записать

$$v(T, 0) = v(0, 0)(1 + a_0). \tag{12.13}$$

Функция $a_0(T)$, естественно, равна нулю при $T = 0$. При обычных температурах a_0 чаще всего очень мала по сравнению с единицей в связи с малой величиной коэффициента расширяемости (см. табл. 12.1).

Коэффициент расширяемости теперь можно записать в виде

$$\alpha = \frac{\dfrac{da_0}{dT} + p\,\dfrac{da_1}{dT} + \ldots}{1 + a_0 + a_1 p + \ldots}. \tag{12.14}$$

или, в первом приближении,

$$\alpha = \frac{da_0}{dT}. \tag{12.15}$$

Аналогично приближенное значение коэффициента сжимаемости

$$\varkappa = \frac{-a_1 - 2a_2 p - \ldots}{1 + a_0 + a_1 p + \ldots} \tag{12.16}$$

равно

$$\varkappa = -a_1. \tag{12.17}$$

Вместо разложения объема в ряд по степеням p можно также разложить давление p в ряд по степеням относительного изменения объема $\{v(0, 0) - v\} / v$.

Тогда

$$p = b_0 - b_1\left(\frac{v(0,0) - v}{v}\right) + b_2\left(\frac{v(0,0) - v}{v}\right)^2 + \ldots, \tag{12.18}$$

где $b_0, b_1, b_2, \ldots$ зависят только от температуры. Соотношения между коэффициентами $b_0, b_1, b_2, \ldots$ и $a_0, a_1, a_2, \ldots$ можно найти, рассчитав $\{v(0, 0) - v\} / v$ из (12.12), подставив это значение в (12.18) и приравняв коэффициенты при одинаковых степенях p в левой и правой части. Пренебрегая членами третьего и более высоких порядков, получим

$$b_0 = -\frac{a_0}{a_1}\left(1 + \frac{a_0 a_2}{a_1^2}\right); \quad b_1 = -\frac{1}{a_1}\left(1 + \frac{2a_0 a_2}{a_1^2}\right); \quad b_2 = -\frac{a_2}{a_1^3}. \tag{12.19}$$

Пренебрегая членами второго порядка, получим приближенные соотношения

$$b_0 = -\frac{a_0}{a_1}; \quad b_1 = -\frac{1}{a_1},$$

или

$$b_0 = \frac{a_0}{\varkappa} \text{ и } b_1 = \frac{1}{\varkappa}. \tag{12.20}$$

Можно считать, что при высоких температурах α и $\varkappa$ почти не зависят от температуры. Поскольку $\alpha = da_0/dT$ (см. (12.15)), a_0 является линейной функцией температуры, и, так как при $T = 0$ $a_0 = 0$, величина a_0 пропорциональна температуре. Это верно также и по отношению к b_0, если принять, что $\varkappa$ не зависит от температуры

§ 3. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ

Перейдем к расчету термодинамических функций конденсированной фазы. Сначала, приняв за независимые переменные температуру и давление, рассчитаем мольную энтальпию.

В соответствии с (2.17) и (4.42)

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = c_p; \quad \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \tag{12.21}$$

Чтобы проинтегрировать h от $(T = 0, p = 0)$ до (T, p), можно проинтегрировать сначала при постоянном давлении p от $(T = 0, p = 0)$ до $(T, p = 0)$, а затем при постоянной температуре T от $(T, p = 0)$ до (T, p). Тогда

$$h = h(0,0) + \int_0^T c_p(T,0)\,dT + \int_0^p \left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right] dp =$$

$$= h(0,0) + \int_0^T c_p(T,0)\,dT + \int_0^p v(1 - \alpha T)\,dp; \tag{12.22}$$

где h (0, 0) — энтальпия, экстраполированная к $T = 0$, $p = 0$, и c_p (T, 0) — теплоемкость c_p при температуре T, экстраполированная к $p = 0$.

Если ограничиться областью низких давлений, можно воспользоваться приближенным соотношением (12.10). Допуская, что α и $\varkappa$ не зависят от температуры, уравнению (12.22) можно придать вид

$$h = h(0,0) + \int_0^T c_p(T,0)\,dT + pv(T,0)(1 - \alpha T)\left(1 - \frac{1}{2}\varkappa p\right). \tag{12.23}$$

Так как условием применимости (12.10) является $\varkappa p \ll 1$, то h линейно изменяется с давлением, и величина этого изменения определяется членом pv (T, 0). Это произведение очень мало. Например, если $v = 20$ *см*^{3}/*моль* и $p = 1$ *атм*, то $pv \simeq 2 \cdot 10^{-2}$ *л·атм/моль* $\simeq 0{,}48$ *кал/моль*.

В то же время энтальпия быстро изменяется с температурой, так как теплоемкость имеет величину порядка 6 *кал/град·моль*. Поэтому второй

член в правой части (12.23) всегда намного больше третьего члена за исключением случая очень низких температур или очень высоких давлений. В большинстве случаев можно считать, что *энтальпия не зависит от давления* и определяется уравнением

$$\boxed{h = h(0,0) + \int_0^T c_p(T,0)\,dT.} \tag{12.24}$$

Необходимо, конечно, помнить, что если в интервале температур от 0 до T протекают какие-либо фазовые переходы, то к значению h, рассчитанному по (12.24), нужно добавить их скрытые теплоты.

Мольная внутренняя энергия конденсированной фазы определяется разностью $u = h - pv$. Из сказанного выше о величине произведения pv ясно, что различия между u и h для конденсированных фаз очень невелики.

Мольную энтропию можно рассчитать как функцию T и p, используя уравнения (12.6) и (12.7). Тогда

$$s = s(0,0) + \int_0^T \frac{c_p(T,0)}{T}\,dT - \int_0^p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp. \tag{12.25}$$

Если конденсированная фаза является при абсолютном нуле идеальным кристаллом, $s(0,0)$ можно положить равной нулю (теорема Нернста, гл. IX). Кроме того, при $T \to 0$ теплоемкость достаточно быстро стремится к нулю, вследствие чего интеграл $\int_0^T \frac{c_p}{T}\,dT$ имеет конечное значение. Приняв, как это делалось ранее, что (12.10) является приемлемым приближением к уравнению состояния, и допустив независимость α от давления, получим

$$s = s(0,0) + \int_0^T \frac{c_p(T,0)}{T}\,dT - \alpha p v(T,0)\left(1 - \frac{1}{2}\varkappa p\right). \tag{12.26}$$

Так как $\varkappa p$ пренебрежимо мало по сравнению с единицей, энтропия линейно изменяется с давлением и это изменение определяется членом $\alpha p v(T,0)$, который настолько мал по сравнению с интегралом, что *энтропию можно считать величиной, не зависящей от давления* и определяемой уравнением

$$\boxed{s = s(0,0) + \int_0^T \frac{c_p(T,0)}{T}\,dT.} \tag{12.27}$$

В (12.27) необходимо, разумеется, включать изменения энтропии, сопровождающие фазовые переходы, происходящие при температурах от 0 до T (см. гл. IX, стр. 124).

Вычислим, наконец, *химический потенциал* как функцию T и p. Так как $\mu = h - Ts$, химический потенциал легко найти, сочетая уравнения (12.23) и (12.26), что приводит к

$$\mu = h(0,0) - Ts(0,0) + \int_0^T c_p(T,0)\,dT - T\int_0^T \frac{c_p(T,0)}{T}\,dT + \\ + pv(T,0)\left(1 - \frac{1}{2}\varkappa p\right). \tag{12.28}$$

Отметим, что выражение для μ не изменяется при наличии фазовых переходов в интервале температур от 0 до T, так как соответствующие члены в (12.23) и (12.26) взаимно уничтожаются. Это, впрочем, очевидно, так как при температуре перехода обе фазы находятся в равновесии, и превращение одной фазы в другую не сопровождается изменением химического потенциала.

Два интеграла в (12.28) можно заменить двойным интегралом, подобно тому, как это было сделано в гл. IV (см. стр. 69).

$$\mu = \left[h(0,0) - Ts(0,0) - T\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T c_p(T,0)\,dT \right] + \\ + pv(T,0)\left(1 - \frac{1}{2}\varkappa p\right). \qquad (12.29)$$

Обозначив член, находящийся в квадратных скобках, через $\mu^\dagger(T)$, запишем

$$\mu = \mu^\dagger(T) + pv(T,0)\left(1 - \frac{1}{2}\varkappa p\right). \qquad (12.30)$$

Введенная нами функция, $\mu^\dagger(T)$ аналогична такой же функции в теории идеальных газов (ср. (10.11)), но стандартным здесь является давление, равное нулю, а не единице. Однако зависимость химического потенциала конденсированной фазы от давления совершенно отлична от логарифмической зависимости μ от p в случае идеального газа. Поскольку $(1 - \frac{1}{2}\varkappa p) \sim 1$, зависимость μ от p линейна и определяется членом $pv(T, 0)$, величина которого при обычных условиях крайне мала. Поэтому *химический потенциал практически не зависит от давления* и

$$\boxed{\mu = \mu^\dagger(T) \text{ для жидкостей и твердых тел.}} \qquad (12.31)$$

Влияние больших изменений давления на термодинамические функции можно, естественно, рассмотреть, используя более общее уравнение состояния (12.12). Однако этот случай лучше обсудить, приняв в качестве независимой переменной объем, а не давление.

§ 4. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ОБЪЕМА НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ

Рассчитаем термодинамические функции, используя в качестве независимых переменных температуру и объем. Так как давления, необходимые для заметного (например, на 10%) изменения объема конденсированной фазы, чрезвычайно велики, мы не может более применять приближенное уравнение состояния и должны использовать полное уравнение (12.18).

Выражение для *внутренней энергии* можно получить, сочетая уравнения (2.8) и (4.41):

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = c_v; \quad \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p. \qquad (12.32)$$

Проведем интегрирование в два этапа: сначала проинтегрируем от $[T = 0; v = v(0, 0)]$ до $[T, v(0, 0)]$, и затем от $[T, v(0, 0)]$ до $[T, v]$, где $v(0, 0)$ — мольный объем при температуре абсолютного нуля и нулевом давлении. Таким образом, получим

$$u = u(0,0) + \int_0^T c_v(T,0)\,dT + \int_{v(0,0)}^{v}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right]dv. \qquad (12.33)$$

Здесь $u(0,0)$ — внутренняя энергия при $T=0$ и $v=v(0,0)$, а $c_v(T,0)$ — теплоемкость при постоянном объеме, равном $v(0,0)$. Используя значения p и $\partial p/\partial T$, определяемые уравнением состояния (12.18), получим

$$u = u(0,0) + \int_0^T c_v(T,0)\,dT - v(0,0)\left[\left(T\frac{db_0}{dT} - b_0\right)\left(\frac{v(0,0)-v}{v(0,0)}\right) + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{2}\left(T\frac{db_1}{dT} - b_1\right)\left(\frac{v(0,0)-v}{v(0,0)}\right)^2 + \frac{1}{3}\left(T\frac{db_2}{dT} - b_2\right)\left(\frac{v(0,0)-v}{v(0,0)}\right)^3 + \ldots\right]. \tag{12.34}$$

В конце § 2 было показано, что коэффициент b_0 приближенно пропорционален температуре, и, следовательно, величина $\{T(db_0/dT) - b_0\}$ очень мала. В то же время коэффициент b_1 почти не зависит от температуры, и, следовательно, величина $\{T(db_1/dT) - b_1\}$ приблизительно равна $-b_1$. Поэтому приближенно можно записать

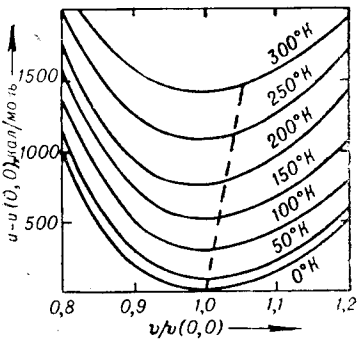


Рис. 12.3. Внутренняя энергия твердого натрия как функция объема при различных температурах (по Слэтеру [43], стр. 206).

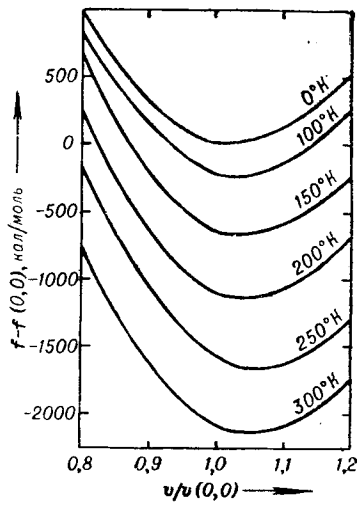


Рис. 12.4. Свободная энергия твердого натрия как функция объема при различных температурах (по Слэтеру [43], стр. 209).

$$u = u(0,0) + \int_0^T c_v(T,0)\,dT + \frac{1}{2}b_1 v(0,0)\left(\frac{v(0,0)-v}{v(0,0)}\right)^2.$$

Внутренняя энергия должна, таким образом, иметь минимальное значение

$$u(0,0) + \int_0^T c_v(T,0)\,dT$$

при $v=v(0,0)$ и параболически возрастать при v, больших и меньших по сравнению с $v(0,0)$, т. е. при приложении как положительных, так и отрицательных давлений. Сказанное иллюстрируется рис. 12.3, на котором внутренняя энергия твердого натрия изображена как функция объема при различных температурах; пунктирная линия соединяет точки с нулевым давлением, т. е. $v(T,0)$.

Выражение для *энтропии* следует из уравнений (4.2) и (4.38):

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{c_v}{T}; \quad \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v. \tag{12.35}$$

Но, как мы уже видели (ср. (12.2) и (12.4)),

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{\alpha}{\varkappa} = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T, \tag{12.36}$$

вследствие чего производная $(\partial s / \partial v)_T$ равна отношению коэффициента термодинамической расширяемости к коэффициенту сжимаемости. Это отношение можно легко измерить. Поскольку (ср. табл. 12.1) при $T \to 0$ $\alpha \to 0$, а $\varkappa$ стремится к определенному пределу, энтропия при низких температурах не зависит от объема, что находится в соответствии с теоремой Нернста.

Интегрируя (12.35), получим

$$s = s(0,0) + \int_0^T \frac{c_v(T,0)}{T}\,dT + \int_{v(0,0)}^{v} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv. \tag{12.37}$$

Второй интеграл можно оценить подобно тому, как это было сделано ранее, используя уравнение (12.18).

Наконец, свободная энергия Гельмгольца в расчете на один моль определяется соотношением

$$f = u - Ts. \tag{12.38}$$

Сочетая (12.33) и (12.37) и переходя к двойному интегралу (ср. (4.20)), получим

$$f = f(0,0) - \int_0^T dT \int_0^T \frac{c_v(T,0)}{T}\,dT +$$

$$+ v(0,0)\left[b_0\left(\frac{v(0,0)-v}{v(0,0)}\right) + \frac{1}{2}b_1\left(\frac{v((0,0)-v}{v(0,0)}\right)^2 + \ldots\right]. \tag{12.39}$$

Значения $f - f(0,0)$ для натрия изображены на рис. 12.4. Отметим, что, согласно (4.29), производные f по T и v равны

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v = -s; \quad \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T = -p, \tag{12.40}$$

так что минимумы на кривых $f - v$ соответствуют нулевому давлению; соответствующие им значения объемов v являются равновесными объемами при нулевом давлении и различных температурах. Положение минимума при возрастании температуры вследствие теплового расширения смещается в сторону больших значений v. Заметим, наконец, что физический смысл можно приписывать лишь тем частям кривых, которые расположены левее минимума и соответствуют положительным давлениям.

§ 5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Теоретический расчет термодинамических свойств конденсированных фаз разработан еще недостаточно, и количественное рассмотрение возможно пока лишь на основе простейших моделей. Простейшей теорией твердых тел является теория Дебая, в которой принимается, что распределение

частот колебаний атомов в твердом теле совпадает с распределением частот колебаний в непрерывной среде. Ошибка, вносимая этим допущением, трудно поддается оценке [1]. В последнее время, однако, наметился некото-

Таблица 12.2

Характеристические температуры некоторых твердых простых веществ при обычном давлении *

Вещество	Θ	Вещество	Θ
Pb	88	Ag	215
Tl	96	Ca	226
Hg	97	Zn	235
J	106	Cu	315
Cd	168	Al	398
Na	172	Fe	453
		C (алмаз)	1860

* См. Фаулер и Гуггенгейм. [20], стр. 145.

рый прогресс в прямом расчете термодинамических свойств кристаллических решеток без уподобления их непрерывной среде [2].

Основное значение теории Дебая состоит в том, что она обеспечивает достаточно удовлетворительную трактовку теплоемкостей твердых тел.

Таблица 12.3 *

Функция Дебая

T/Θ	$D(T/\Theta)$	T/Θ	$D(T/\Theta)$
∞	1,0000	1/13	0,03535
1	0,9517	1/14	0,02835
1/2	0,8254	1/15	0,02307
1/3	0,6628	1/16	0,01902
1/4	0,5031	1/17	0,01586
1/5	0,3686	1/18	0,01336
1/6	0,2656	1/19	0,01136
1/7	0,1909	1/20	0,009741
1/8	0,1382	1/21	0,008415
1/9	0,1015	1/22	0,007318
1/10	0,07582	1/23	0,006405
1/11	0,05773	1/24	0,005637
1/12	0,04478	для $T/\Theta < 1/24$	$D(T/\Theta)=77{,}92727(T/\Theta)^3$

* J. A. Beattie. J. of Math. and Phys. Mass. Inst. Techn., 6, 1 (1926—1927); H. S. Taylor and S. Glasstone. A Treatise on Physical chemistry, Vol. 1, (3rd Edn. London, 1942), Appendix IV. [См. также М. Х. Карапетьянц, Химическая термодинамика, М.-Л. ГХИ. 1953, Приложение 4. (Прим. ред.)]

Для *одноатомных твердых тел* температурная зависимость теплоемкости c_v определяется, согласно этой теории, уравнением

$$c_v = 3RD(T/\Theta), \qquad (12.41)$$

где D — универсальная функция, называемая *функцией Дебая*, и Θ — характеристическая температура, зависящая от химической природы твердого тела и в гораздо меньшей степени от давления. Значения характери-

[1] См. Фаулер и Гуггенгейм [20], гл. IV; Майер и Майер [34], гл. XI.

[2] M. Born, M. Bradburn. Proc. Camb. Phil. Soc. 39, 113 (1943); W. V. Houston. Rev. Mod. Phys., 20, 101(1948); R. B. Leighton. Там же, 20, 165 (1948); E. W. Montroll. Quart. App. Math., 5, 223 (1947); M. Blackman. Proc. Roy. Soc., A159, 417 (1937); M. Blackman. Rep. Prog. Phys., 8 (1941).

стических температур для некоторых твердых тел при обычном давлении приведены в табл. 12.2.

В табл. 12.3 приведены значения функции Дебая при некоторых значениях T/Θ. При возрастании температуры T функция $D(T/\Theta)$ стремится к единице, что позволяет для температур выше характеристической теоретически обосновать известное эмпирическое правило Дюлонга и Пти, согласно которому для одноатомных твердых тел $c_v = 3R$. При низких температурах $D(T/\Theta)$ стремится к нулю, и при $T/\Theta < 0{,}1$ можно пользоваться простой приближенной формулой

$$D(T/\Theta) = \frac{4\pi^4}{5}\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3, \qquad (12.42)$$

согласно которой *вблизи абсолютного нуля температуры теплоемкость c_v становится пропорциональной кубу абсолютной температуры.* Это предсказание Дебая во многих случаях было подтверждено экспериментально.

Кубичная зависимость c_v от T при достаточно низких температурах сохраняется также для твердых тел, состоящих из многоатомных молекул или ионов, что можно использовать, как уже отмечалось в гл. IX, при экстраполировании c_v к абсолютному нулю. В некоторых простых случаях уравнение (12.41) применимо к многоатомным твердым телам в широком интервале температур [1].

При применении формулы Дебая для расчета термодинамического потенциала Гиббса необходимы значения двойного интеграла

$$\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T D\left(\frac{T}{\Theta}\right)dT,$$

которые можно найти в специальных таблицах [2]. Попутно отметим, что пропорциональность теплоемкости при низких температурах кубу температуры обеспечивает сходимость этого интеграла.

§ 6. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОСТЕЙ

Теоретический расчет термодинамических свойств жидкостей является еще более сложной проблемой, чем подобный расчет для твердых тел, так как молекулы жидкости находятся в неупорядоченном состоянии, промежуточном между полностью хаотическим движением молекул газа и полностью упорядоченным расположением молекул в твердом теле. Поэтому здесь приходится использовать еще более грубые приближения, чем при рассмотрении твердых тел [3]. К полезным полуколичественным соотношениям можно прийти, используя модель, основывающуюся на идее *свободного объема.*

В соответствии с этой моделью свободная энергия жидкости отличается от свободной энергии идеального газа по двум причинам: а) вследствие наличия у молекул собственного объема, или, иными словами, вслед-

---

[1] Уравнение (12.41) дает теплоемкость в расчете на $6{,}02\cdot10^{23}$ колеблющихся частиц. При вычислении мольной теплоемкости многоатомных твердых тел необходимо произвести соответствующий пересчет.

Отклонения от (12.41), наблюдающиеся для веществ со слоистой или цепной структурой, объяснены В. В. Тарасовым (ЖФХ, **24**, 111 (1950); В. В. Тарасов. Некоторые вопросы физики стекла. М., Госстройиздат, 1959). (*Прим. ред.*)

[2] Landolt-Börnstein Tabellen: Eg. I, 702 (Berlin, 1927).

[3] См., например, Френкель [21].

ствие сил отталкивания, проявляющихся при тесном соприкосновении молекул друг с другом, центр тяжести данной молекулы не может беспрепятственно перемещаться по всему объему жидкости v; для молекулы в действительности доступен меньший объем v_f, называемый *свободным объемом* и являющийся функцией общего объема v; б) вследствие притяжения между молекулами жидкость в отличие от идеального газа обладает некоторой потенциальной энергией, что изменяет и свободную энергию жидкости. Потенциальная энергия также является функцией v.

Свободная энергия идеального газа определяется соотношением

$$f^{\mathrm{id}} = f^{\dagger}(T) - \mathbf{R}T \ln v.$$

В модели свободного объема допускается, что свободную энергию жидкости можно выразить в аналогичной форме

$$f = f^{\dagger}(T) - \mathbf{R}T \ln v_f(v) - \Lambda(v), \qquad (12.43)$$

где $\Lambda(v)$ — вклад сил межмолекулярного взаимодействия, и

$$f - f^{\mathrm{id}} = -\mathbf{R}T \ln \frac{v_f(v)}{v} - \Lambda(v). \qquad (12.43')$$

Физический смысл Λ становится очевидным, если к (12.43′) применить уравнение (4.34):

$$\left[\frac{\partial (f - f^{\mathrm{id}})/T}{\partial T}\right]_v = \frac{\Lambda(v)}{T^2} = -\frac{u - u^{\mathrm{id}}}{T^2},$$

что приводит к

$$u - u^{\mathrm{id}} = -\Lambda(v). \qquad (12.44)$$

Величина Λ является, следовательно, разностью между внутренними энергиями жидкости и идеального газа при одном и том же объеме; эта величина практически равна энергии испарения.

Из (12.40) и (12.43′) следует, что

$$s - s^{\mathrm{id}} = \mathbf{R} \ln \frac{v_f}{v}. \qquad (12.45)$$

Применяя к (12.43) уравнение (12.40), получим уравнение состояния

$$p = \mathbf{R}T\left(\frac{\partial \ln v_f}{\partial v} + \frac{1}{\mathbf{R}T}\frac{\partial \Lambda}{\partial v}\right). \qquad (12.46)$$

Величину свободного объема можно оценить, зная коэффициенты расширяемости и сжимаемости [1]. Согласно (12.36),

$$\frac{\partial s}{\partial v} = \frac{\alpha}{\varkappa},$$

поэтому дифференцируя (12.45) по объему и используя для энтропии идеального газа уравнение (10.9), получим

$$\mathbf{R}\frac{\partial \ln v_f}{\partial v} = \frac{\alpha}{\varkappa} \qquad (12.47)$$

или

$$v_f = \frac{\mathbf{R}\varkappa}{\alpha}\frac{\partial v_f}{\partial v}. \qquad (12.47')$$

[1] H. Eyring, J. Hirschfelder. P. Phys. Chem., **41**, 249 (1937); P. Hirschfelder, D. Stevenson, H. Eyring. P. Chem. Phys., **5**, 896 (1937).

Для численной оценки свободного объема v_f необходима некоторая простая модель, позволяющая установить зависимость v_f от v. Коротко рассмотрим две такие модели.

Как следует из сопоставления (11.38) и (12.43′) свободная энергия системы, подчиняющейся уравнению состояния ван дер Ваальса, имеет ту же форму, что и (12.43), при этом

$$v_f = v - b; \quad \Lambda = \frac{a}{v}. \tag{12.48}$$

Легко убедиться, что подстановка этих значений в (12.46) приводит к уравнению ван дер Ваальса. Уравнение ван дер Ваальса можно, таким образом, использовать в качестве приближенного уравнения состояния для жидкости, если придать величинам a и b соответствующие значения.

Так как для большинства жидкостей $\Lambda \sim 10\,\mathrm{R}T$, член a/v^2 в уравнении состояния (11.33) имеет величину порядка $2 \cdot 10^4$ *атм*. Поэтому при обычных давлениях величиной p можно пренебречь и записать

$$v_f = v - b = \mathrm{R}Tv/\Lambda. \tag{12.49}$$

Подставляя в (12.49) указанное выше приближенное значение Λ, получим

$$v_f \approx v/10. \tag{12.50}$$

Согласно рассматриваемой модели, свободный объем жидкости равен, таким образом, приблизительно одной десятой ее геометрического объема. Можно также подставить соотношение $v_f = v - b$ в (12.47), что приводит к

$$v_f = \mathrm{R}\varkappa/\alpha. \tag{12.51}$$

Подстановка в (12.51) численных значений $\varkappa$ и α приводит к величинам v_f, согласующимся с оценкой (12.50). Это согласие свидетельствует о внутренней непротиворечивости рассмотренной модели.

Другая модель жидкости, приводящая к несколько отличной форме выражений для v_f и Λ, основывается на следующих представлениях [1].

Вдали от критической точки расстояния между молекулами жидкости лишь немногим больше расстояния, соответствующего непосредственному соприкосновению молекул. Поэтому можно считать, что каждая молекула колеблется под влиянием некоторого среднего силового поля в «клетке» или «ячейке», образованной ее соседями.

Согласно этой модели, свободный объем молекулы надлежит рассматривать как геометрический объем, доступный данной молекуле при ее движении в ячейке. Мольный свободный объем легко выразить через среднее расстояние между двумя молекулами (d) и их диаметр (D):

$$v_f = \mathrm{N}\frac{4\pi}{3}(d - D)^3, \tag{12.52}$$

где N — число Авогадро. Расстояние d связано с мольным объемом соотношением

$$\mathrm{N}d^3 = \gamma v, \tag{12.53}$$

где γ — постоянная, зависящая от геометрии расположения частиц; $\gamma = \sqrt{2}$ для гранецентрированной кубической решетки. Поэтому (12.52) прини-

[1] H. Eyring, J. Hirschfelder. Цит. выше; J. E. Lennard-Jones, A. F. Devonshire. Proc. Roy. Soc., **A163**, 59, (1937); H. S. Frank. J. Cheem. Phys., **13**, 478, 493 (1945); H. S. Frank, M. W. Evans. J. Chem. Phys., **13**, 587 (1945); I. Prigogine, G. Garikian. J. Chem. Phys., **45**, 273 (1948).

мает вид

$$v_f = \frac{4\pi}{3}\gamma(v^{1/3} - v_0^{1/3})^3 \tag{12.54}$$

где введено обозначение

$$\mathrm{N}D^3 = \gamma v_0. \tag{12.55}$$

Обратимся к расчету энергии испарения $\Lambda(v)$. Примем, что энергия взаимодействия $\varepsilon(r)$ между двумя молекулами (ср. гл. XI, § 2) имеет вид

$$\varepsilon(r) = -\frac{\mu}{r^6} + \frac{\nu}{r^{12}}, \tag{12.56}$$

где $-\mu r^{-6}$ — энергия притяжения и νr^{-12} — энергия отталкивания. Как известно, это уравнение согласуется с данными о вириальных коэффициентах благородных газов.

Этому уравнению можно придать более удобную для наших целей форму, если перейти от параметров μ и ν к величинам r^* и ε^*, являющимся координатами минимума на кривой зависимости ε от r (см. рис. 11.1). В точке минимума

$$\left(\frac{d\varepsilon}{dr}\right)_{r=r^*} = \frac{6\mu}{r^{*7}} - \frac{12\nu}{r^{*13}} = 0, \tag{12.57}$$

откуда энергия в этой точке

$$\varepsilon^* = -\frac{\mu}{r^{*6}} + \frac{1}{2}\frac{\mu}{r^{*6}} = -\frac{1}{2}\frac{\mu}{r^{*6}}. \tag{12.58}$$

Поэтому (12.56) можно записать в виде

$$\varepsilon(r) = -|\varepsilon^*|\left[2\left(\frac{r^*}{r}\right)^6 - \left(\frac{r^*}{r}\right)^{12}\right]. \tag{12.59}$$

Чтобы рассчитать $\Lambda(v)$, допустим, что все молекулы расположены в центрах своих ячеек. Если каждая молекула имеет z ближайших соседей на расстоянии d, то, принимая во внимание только взаимодействие между ближайшими соседями, получим в расчете на один моль

$$\Lambda(v) = -\frac{z\mathrm{N}}{2}|\varepsilon^*|\left[2\left(\frac{r^*}{d}\right)^6 - \left(\frac{r^*}{d}\right)^{12}\right]. \tag{12.60}$$

После введения обозначений (ср. (12.53))

$$\mathrm{N}r^{*3} = \gamma v^* \tag{12.61}$$

и

$$\Lambda^* = z|\varepsilon^*| \tag{12.62}$$

(12.60) принимает вид

$$\Lambda(v) = \frac{\mathrm{N}}{2}\Lambda^*\left[\left(\frac{v^*}{v}\right)^4 - 2\left(\frac{v^*}{v}\right)^2\right]. \tag{12.63}$$

Если принять во внимание и взаимодействия с более отдаленными молекулами, это уравнение немного видоизменяется [1]:

$$\Lambda(v) = \frac{\mathrm{N}}{2}\Lambda^*\left[1{,}011\left(\frac{v^*}{v}\right)^4 - 2{,}410\left(\frac{v^*}{v}\right)^2\right]. \tag{12.64}$$

[1] R. H. Wentorf. R. J. Buehler, J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss. J. Chem. Phys., 18, 1484 (1950).

Теперь необходимо выразить диаметр молекул D через величины, характеризующие межмолекулярное взаимодействие. Диаметр молекулы можно приближенно определить как расстояние между центрами двух молекул, при котором $\varepsilon(r)$ становится равной нулю. Тогда

$$D = \frac{r^*}{2^{1/6}} \quad \text{или} \quad v_0 = \frac{v^*}{2^{1/2}}. \tag{12.65}$$

Подставляя (12.54) и (12.64) в (12.46), получаем уравнение состояния, которое при достаточно низких давлениях ($p \sim 0$) принимает вид [1]

$$\frac{\Lambda^*}{kT} = \frac{1}{2\left(\frac{v^*}{v}\right)^2\left\{1 - \frac{1}{2^{1/6}}\left(\frac{v^*}{v}\right)^{1/3}\right\}\left\{1{,}205 - 1{,}011\left(\frac{v^*}{v}\right)^2\right\}}. \tag{12.66}$$

Важной особенностью этого уравнения состояния является то, что все входящие в него величины можно найти, если известен закон межмолекулярного взаимодействия, вследствие чего с его помощью можно рассчитывать свойства жидкостей исходя из определенных надлежащим образом молекулярных констант. Рассмотренная модель будет в дальнейшем использована в гл. XXV при обсуждении связи между термодинамическими свойствами растворов и межмолекулярными силами.

Поскольку, как мы уже видели, теплоемкости твердых тел можно рассчитать теоретически, интересно выяснить, можно ли подобным же образом предсказывать теплоемкости жидкостей.

Отметим вначале, что вблизи точки плавления теплоемкости простых твердых тел и жидкостей в общем почти равны [2]. Так, для твердой ртути при 234° К $c_p = 6{,}77$ *кал/град·моль*, а теплоемкость жидкой ртути при 236° К равна 6,80 *кал/град·моль*. Подобным же образом для калия теплоемкость равна 7,81 при 232° (твердый) и 7,96 при 341° (жидкий). Однако при высоких температурах теплоемкости жидкостей существенно отличаются от их значений в точке плавления.

Так, для аргона [3] теплоемкость c_v в точке плавления равна теплоемкости твердого аргона, т. е. $c_v \approx 6$ *кал/град·моль*. При повышении температуры c_v остается сначала почти постоянной, а затем быстро падает, приближаясь вблизи критической точки к значению, соответствующему газу.

Таким образом, теплоемкость жидкостей является сложной функцией температуры, которая не может быть объяснена с помощью рассмотренных моделей. В этом легко убедиться, рассчитывая c_v из уравнения (12.45) для энтропии. Так как свободный объем зависит от температуры только через v, при постоянном объеме правая часть (12.45) не зависит от температуры, и

$$c_v = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = T\left(\frac{\partial s^{\mathrm{id}}}{\partial T}\right)_v = c_v^{\mathrm{id}}(T), \tag{12.67}$$

т. е., по этим моделям теплоемкости жидкости и идеального газа должны быть равны, если в ячеечной модели принять во внимание точную форму $\varepsilon(r)$ при малых расстояниях, свободный объем оказывается явной функцией объема и температуры [4]. Эта температурная зависимость невелика, но достаточна для объяснения общего поведения теплоемкостей жидкостей [5].

---

[1] I. Prigogine, V. Mathot. J. Chem. Phys., **20**, 49 (1952).

[2] См. Френкель [21].

[3] A. Eucken, F. Hauck. Z. physik. Chem., **134**, 161 (1928).

[4] J. E. Lennard-Jones, A. F. Devonshire. Proc. Roy. Soc. **A163**, 53, (1937); **A165**, 1 (1938); Фаулер и Гуггенгейм [20], стр. 336.

[5] A. F. Devonschire. Proc. Roy. Soc., **A174**, 102 (1940); I. Prigogine, S. Raulier. Physica, **9**, 396 (1942); I. Prigogine, G. Garikian. Цит. выше.

ГЛАВА XIII

ПРАВИЛО ФАЗ ГИББСА И ТЕОРЕМА ДЮГЕМА

§ 1. ПРАВИЛО ФАЗ

Пусть система состоит из c компонентов и ϕ фаз при температуре T и давлении p, причем между компонентами возможны r' независимых химических реакций, не считая простых переходов химических веществ из одной фазы в другую. Для такой системы правило фаз Гиббса дает ответ на следующий вопрос: *если система находится в состоянии равновесия, какому числу интенсивных переменных можно одновременно придать произвольные значения?*

Правило фаз не затрагивает вопроса о количестве вещества в различных фазах и оперирует только с *интенсивными переменными*. С этой точки зрения состояние системы полностью определено, если известны температура, давление и химический состав каждой фазы, т. е. если известны значения $(2 + c\phi)$ переменных:

$$T, p, x_1^1, \ldots, x_c^1, \ldots, x_1^\phi, \ldots, x_c^\phi, \tag{13.1}$$

где x_i^α означает мольную долю компонента i в фазе α.

Однако не все переменные в (13.1) являются независимыми, так как в каждой фазе сумма мольных долей всегда равна единице. Поэтому

$$\sum_i x_i^\alpha = 1 \qquad (\alpha = 1, \ldots, \phi). \tag{13.2}$$

Всего имеется ϕ соотношений такого типа.

Рассмотрим теперь соотношения, связывающие эти интенсивные переменные, когда система находится в состоянии равновесия. Рассмотрим, во-первых, равновесное распределение каждого из компонентов между различными фазами. Условиями равновесия для i-того компонента будут

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \ldots = \mu_i^\phi. \tag{13.3}$$

Это дает $(\phi - 1)$ уравнений для каждого компонента. Для системы в целом число таких условий равно $c(\phi - 1)$.

Во-вторых, необходимо учесть условия равновесия r' возможных в системе химических реакций. Ими являются

$$\mathbf{A}\rho = 0 \quad (\rho = 1, \ldots, r'). \tag{13.4}$$

Общее число уравнений, связывающих $2 + c\phi$ интенсивных переменных, складывается из ϕ (13.2), $c(\phi - 1)$ (13.3) и r' (13.4) и равно

$$\phi + c(\phi - 1) + r'.$$

Число независимых интенсивных переменных (т. е. вариантность системы или число ее степеней свободы) w равно, следовательно,

$$w = 2 + c\phi - \{\phi + c(\phi - 1) + r'\}$$

или

$$\boxed{w = 2 + (c - r') - \phi.} \qquad (13.5)$$

Это и есть *правило фаз Гиббса* [1].

В более старых формулировках правила фаз обычно используется термин «число независимых компонентов» (c'), под которым понимается общее число компонентов, уменьшенное на число реакций, которые могут протекать между ними, т. е.

$$c' = c - r'. \qquad (13.6)$$

Тогда

$$\boxed{w = 2 + c' - \phi.} \qquad (13.7)$$

Записывая (13.3), мы приняли, что каждый компонент присутствует в каждой фазе. Однако если допустить, что один из компонентов (например, i), нерастворим в одной из фаз (например, α), это не отразится на наших выводах. Действительно, при этом в (13.3) исчезнет одно из уравнений, например,

$$\mu_i^1 = \mu_i^\alpha,$$

но одновременно мы должны ввести условие нерастворимости i в фазе α, т. е.

$$x_i^\alpha = 0. \qquad (13.8)$$

При введении каждого из условий нерастворимости, подобных (13.8), мы теряем одно из условий (13.3). Общее число условий при этом остается неизменным, и правило фаз (13.5) сохраняет свою форму [2].

§ 2. ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

В этом случае

$$c = 1, \quad r' = 0,$$

и правило фаз может принимать следующие формы:

а) если система состоит только из *одной фазы* (пар, жидкость или твердое тело), то $\phi = 1$ и $w = 2$. Такая система является двухвариант-

[1] Гиббс, [23], стр. 96; P. Duhem. J. Phys. Chem.. 2, 1, 91 (1898); см. также де Донде [5], стр. 125; E. Jouguet. J. Ec. Polyt., 2nd series, 21, 62 (1921); S. T. Bowden. The Phase Rule and Phase Reactions (London, 1945).

[2] Следует иметь в виду, что число компонентов системы и число протекающих в ней реакций являются в известной мере условными характеристиками, так как полный молекулярный состав обычно неизвестен. Так, в водяном паре могут присутствовать свободные радикалы H и OH, ионы H^+ и OH^- и т. д. Это, однако, не приводит к изменению формы правила фаз (13.5). Действительно, если включить, например, в рассмотрение реакцию

$$H_2O \rightleftarrows H + OH,$$

то число компонентов c увеличивается на два, но одновременно число реакций r' увеличивается на единицу и, кроме того, появляется дополнительное условие

$$x_H = x_{OH},$$

т. е. вариантность системы w не изменяется. (*Прим. ред.*)

ной, и в некоторых пределах можно придавать произвольные значения как температуре, так и давлению. Если по оси ординат отложить давление, а по оси абсцисс — температуру, то точка, представляющая состояние системы, может произвольным образом располагаться в области, ограниченной соответствующей частью диаграммы;

б) если система содержит *две фазы* (жидкость и пар, жидкость и твердое тело или пар и твердое тело), то

$$\phi = 2 \text{ и } w = 1.$$

Такую систему называют *одновариантной*. Температуре системы можно придать произвольное значение, но равновесное давление в обеих фазах

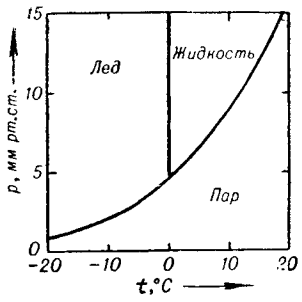


Рис. 13.1. Фазовая диаграмма воды при низких давлениях.

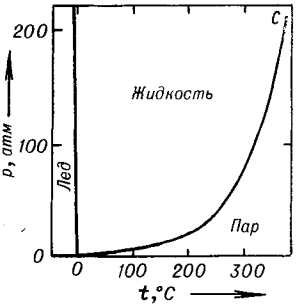


Рис. 13.2. Фазовая диаграмма воды при средних давлениях.

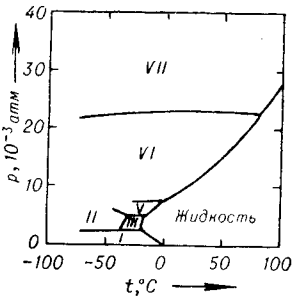


Рис. 13.3. Фазовая диаграмма воды при очень высоких давлениях. (по Бриджмену[1])

окажется при этом функцией выбранной температуры. Точки, представляющие состояние двухфазной системы, располагаются, следовательно, на некоторой линии. В каждой точке этой линии сродство процесса перехода вещества из одной фазы в другую равно нулю;

в) если в системе присутствуют *три фазы* (пар, жидкость и твердое тело), то

$$\phi = 3 \text{ и } w = 0,$$

т. е. система *безвариантна*. Ни давление, ни температуру выбрать произвольно нельзя. В соответствии с этим экспериментально установлено, что равновесие между тремя состояниями вещества возможно лишь при строго определенных значениях температуры и давления. Точка, в которой твердое вещество, жидкость и пар находятся в равновесии, называется *тройной точкой*.

Для воды сосуществование трех фаз возможно при температуре +0,0076° С и давлении 4,6 *мм рт. ст.* Фазовая диаграмма воды при низких давлениях (несколько *мм рт. ст.*) изображена на рис. 13.1. В тройной точке встречаются три кривые: кривая давления пара над льдом, кривая давления пара над жидкой водой и кривая сосуществования льда и жидкой воды, которая практически вертикальна. На рис. 13.2, охватывающем область давлений до нескольких сот атмосфер, изображена критическая точка (C), выше которой теряется различие между жидкостью и паром.

Наконец, на рис. 13.3 изображена фазовая диаграмма воды при давлениях до 30 000 *атм*[1]. При очень высоких давлениях могут существовать

[1] P. W. Bridgman. J. Chem. Phys. 5, 964 (1937).

различные полиморфные формы льда. Области существования любых двух форм разделены линией, вдоль которой обе формы сосуществуют. Кроме того, имеется несколько тройных точек, соответствующих сосуществованию трех форм льда, например, льда II, льда III и льда V.

§ 3. ДВОЙНЫЕ СИСТЕМЫ

Кривые плавления. Эвтектические точки

Рассмотрим систему, состоящую из двух компонентов A и B, которые не образуют твердых растворов. Пусть система находится под давлением, превышающим давление пара над жидкой смесью. Фазами, которые могут присутствовать в системе, являются тогда только жидкий раствор A + B, твердый компонент A и твердый компонент B. Допустим также, что компоненты A и B химически не взаимодействуют друг с другом.

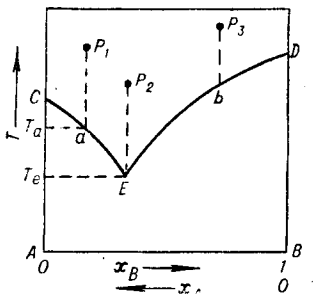


Рис. 13.4. Фазовая диаграмма двойной системы эвтектического типа (p = const).

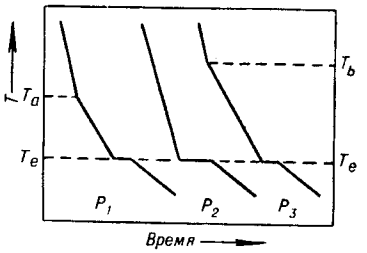


Рис. 13.5. Кривые охлаждения жидкостей состава P_1, P_2 и P_3 (см. рис. 13.4).

Рассмотрим сначала двухфазную систему раствор + твердая фаза. В этом случае $c = 2$, $\phi = 2$, $r' = 0$ и, согласно правилу фаз, $w = 2$, т. е. система двухвариантна. В такой системе можно придать произвольные значения двум интенсивным переменным, например мольной доле x_B в растворе и давлению p. Температура, при которой установится равновесие, является функцией этих двух переменных. Для многих целей удобно рассматривать системы, находящиеся при постоянном, например при атмосферном, давлении. В этом случае равновесную диаграмму можно изобразить на плоскости, как это сделано на рис. 13.4. Кривая CE определяет температуру равновесия между раствором и твердой фазой A как функцию концентрации x_B в растворе. Подобным же образом линия DE отвечает равновесию между раствором и твердым компонентом B. В точке пересечения этих двух кривых E раствор находится в равновесии с кристаллами обоих компонентов A и B. Точка E называется *эвтектической*, в этой точке система обладает *эвтектическим составом* и находится при *эвтектической температуре*. Так как двойная система при наличии трех фаз (раствор, твердый компонент A и твердый компонент B) одновариантна, положение эвтектической точки зависит только от приложенного давления. Фактически, в связи с малым влиянием давления на свойства жидкостей и твердых тел (см. гл. XII), смещение эвтектической точки под влиянием давления очень невелико (см., однако, гл. XXII, § 5).

Все точки на диаграмме, расположенные выше кривой CED, отвечают условиям, при которых при данном давлении может существовать только

одна фаза — раствор A + B; однофазная система трехвариантна, и все переменные T, p и x_B можно изменять произвольным образом.

Если охлаждать раствор, изображаемый точкой P_1, точка, представляющая состояние системы, будет двигаться по линии P_1a: температура падает, а состав раствора остается неизменным. В точке a начинают выделяться кристаллы компонента A, и концентрация компонента B в растворе возрастает. Теперь система может пребывать в состоянии равновесия только при условии, что изменение состояния жидкой фазы происходит по линии aE. В точке E выкристаллизовываются и A и B, и, так как состав раствора должен оставаться постоянным, обе твердые фазы образуются в том же самом мольном соотношении A : B, которое существует в эвтектической жидкости [1].

Затвердевание раствора начинается, таким образом, в точке a при температуре T_a и заканчивается при эвтектической температуре T_e.

Аналогичным образом состояние раствора, изображаемое первоначально точкой P_3, изменяется при охлаждении по пути P_3bE: затвердевание начинается в точке b, затем состав и температура раствора изменяются вдоль кривой bE, и последние порции твердого вещества выкристаллизовываются при эвтектической температуре T_e и имеют эвтектический состав. Наконец, раствор эвтектического состава, отвечающий точке P_2, полностью затвердевает при эвтектической температуре.

Кривые охлаждения (т. е. кривые, построенные в координатах температура — время) растворов с первоначальными составами P_1, P_2 и P_3 изображены на рис. 13.5. Кривые P_1 и P_3 имеют излом при температурах соответственно T_a и T_b, а по достижении раствором эвтектического состава температура далее не изменяется до полного исчезновения жидкой фазы. Экспериментальное изучение кривых охлаждения жидких растворов во всем интервале концентраций позволяет построить фазовую диаграмму.

Образование соединений в двойных системах

Если A и B взаимодействуют друг с другом, образуя C, то $c = 3$, $r' = 1$ и $c - r' = 2$, как и в предыдущем примере. Поэтому образование соединения присоединения не изменяет вариантность системы, и ее поведение может быть охарактеризовано кривыми, подобными описанным выше, но несколько более усложненными. Этот случай будет более детально рассмотрен в главах XXIII и XXIX.

Влияние присутствия воздуха

До сих пор мы предполагали, что все эксперименты проводятся в отсутствие паровой фазы. Однако к тем же самым выводам мы придем, рассматривая систему в присутствии воздуха, так как вариантность системы не изменится, если добавить новую фазу (паровую фазу) и новый компонент (воздух). Отметим, что воздух можно рассматривать как один компонент, так как его состав остается неизменным (изменение состава вследствие испарения компонентов раствора не надо принимать во внимание, так как отношение $N_2 : O_2$ при этом не изменяется) [2].

---

[1] Эвтектика — слово греческого происхождения, которое можно перевести как «хорошо переплетенный». Это связано с тем, что образующееся при эвтектической концентрации твердое тело является тесной смесью кристаллов A и B.

[2] В некоторых случаях необходимо учитывать различную растворимость газов, входящих в состав воздуха, в конденсированных фазах. (*Прим. ред.*)

Давление паров бинарной жидкости

Рассмотрим жидкую смесь компонентов A и B в присутствии паровой фазы, также состоящей из A и B. Снова предположим, что компоненты A и B химически не взаимодействуют. Тогда $c = 2$, $r' = 0$, $\phi = 2$, так что $w = 2$, и система является двухвариантной. Поэтому можно произвольно изменять две интенсивные переменные и изучать происходящие при этом изменения остальных переменных. Нас интересуют два случая. В первом из них температура постоянна, и нам предстоит рассмотреть изменение

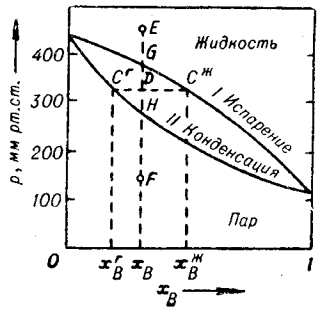


Рис. 13.6. Изотермическая фазовая диаграмма системы сероуглерод (A) — бензол (B) при 30° C.

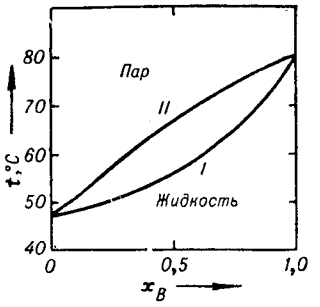


Рис. 13.7. Изобарная фазовая диаграмма системы сероуглерод (A) — бензол (B) при $p = 1$ *атм.*

давления и состава пара при изменении состава жидкости, который определяется мольной долей $x_B^ж$. Во втором случае постоянным является общее давление и рассматривается зависимость равновесной температуры и состава пара от состава жидкости.

На рис. 13.6 кривая I определяет общее давление над смесями сероуглерода (A) и бензола (B) при постоянной температуре 30° C как функцию мольной доли B в жидкой фазе $x_B^ж$. В качестве независимой переменной можно также выбрать состав пара ($x_B^г$) и построить кривую II зависимости p от $x_B^г$. Наиболее важное свойство этой диаграммы состоит в том, что, если провести горизонтальную линию, пересекающую кривые I и II, например, в точках $C^ж$ и $C^г$, то эти точки, отвечающие одному и тому же давлению, определяют составы жидкости $x_B^ж$ и пара $x_B^г$, находящихся в равновесии при давлении p. Кривая I называется *кривой кипения (испарения)*, а кривая II — *кривой конденсации.*

Точка E, расположенная выше кривой I, соответствует жидкости состава x_B, находящейся при давлении слишком высоком, чтобы могла образоваться паровая фаза. Подобным же образом точка F отвечает паровой фазе того же состава. Наконец, точка D, расположенная в области, ограниченной двумя кривыми, изображает двухфазную систему, состоящую из жидкости $C^ж$ и пара $C^г$ в таком весовом соотношении, что система в целом обладает общим составом x_B. Составы же двух отдельно взятых фаз, как было показано выше, равны $x_B^ж$ и $x_B^г$. Отношение количеств этих двух фаз можно рассчитать следующим образом. Пусть n — общее число молей в системе, и x_B — общая мольная доля компонента B. Тогда

$$x_B = \frac{n_B^ж + n_B^г}{n_B^ж + n_B^г + n_A^ж + n_A^г},$$

откуда

$$(n^{ж} + n^{г})x_B = n^{ж}x_B^{ж} + n^{г}x_B^{г}$$

или

$$\frac{n^{ж}}{n^{г}} = \frac{x_B^{г} - x_B}{x_B - x_B^{ж}}.$$

Отношение чисел молей, содержащихся в жидкой и паровой фазах, таким образом, обратно пропорционально отношению отрезков $DC^{ж}$ и $C^{г}D$.

Поэтому, если точка D расположена вблизи кривой кипения, система почти целиком состоит из жидкой фазы. По мере приближения точки D к кривой конденсации все большая и большая часть системы превращается в пар.

При другом методе описания поведения систем подобного рода система рассматривается в условиях постоянного давления (рис. 13.7). Кривая I определяет температуру кипения как функцию состава жидкости $x_B^{ж}$ [1]. Кривая II определяет состав пара $x_B^{г}$, находящегося в равновесии с жидкостью при данной температуре.

Диаграммы плавкости при образовании твердых растворов

Если твердые вещества A и B в отличие от случая, рассмотренного в начале этого параграфа, могут образовывать твердые растворы, фазовая диаграмма во многих отношениях оказывается подобной только что описанной диаграмме для равновесия жидкость — пар. При постоянном внешнем давлении диаграмма имеет вид, изображенный на рис. 13.8. Кривая I, называемая кривой *ликвидуса*, определяет температуры, при которых начинается кристаллизация в растворах различного состава. Кривая II, называемая *кривой солидуса*, определяет состав твердой фазы, выделяющейся из жидкости при этой температуре.

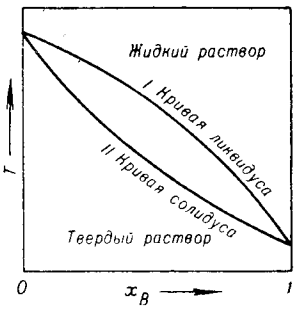


Рис. 13.8. Диаграмма плавкости при образовании твердых растворов (p = const.)

§ 4. ТРОЙНЫЕ СИСТЕМЫ [2]

Как впервые указал Гиббс, состав раствора, содержащего три компонента, можно изобразить точкой в равностороннем треугольнике, вершины которого A, B и C соответствуют трем чистым компонентам. Если сторону треугольника принять

[1] Подобные фазовые диаграммы часто называют кривыми зависимости температуры кипения (или давления пара) от состава. Это не вполне верно, так как каждая точка фазовой диаграммы, независимо от того, находится ли она на этой кривой или нет, отвечает некоторому физически вполне определенному состоянию системы. По этой же причине нецелесообразно рассматривать фазовые диаграммы, в том числе и диаграммы плавкости, как частный случай кривых «состав — свойство» в духе школы Н. С. Курнакова, тем более что последние, в отличие от линий равновесного сосуществования фаз на фазовых диаграммах, не поддаются исследованию термодинамическими методами. (*Прим. ред.*)

[2] По тройным системам имеется обширная литература. Особо следует отметить работу H. W. B. Roozeboom. Die Heterogenen Gleichgewichte (Amsterdam 1901—1911), продолженную затем Шрейнемакерсом и Фогелем [50]. См. также работу Findlay and Bancroft; ср. G. Masing. Ternäre Systeme (Leipzig, 1933). Eng. Trans. by B. A. Rogers. (London, 1944).

за единицу, мольные доли x_A, x_B и x_C в рассматриваемой смеси определяются отрезками линий, параллельных сторонам треугольника, от точки P, изображающей состав раствора, до сторон треугольника, противолежащих вершинам A, B и C соответственно (рис. 13.9, *а*). При этом всегда соблюдается условие

$$x_A + x_B + x_C = 1,$$

в чем легко убедиться, обратившись к рис. 13.9, *б*.

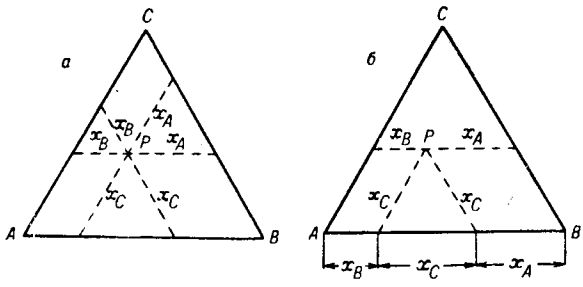


Рис. 13.9. Изображение тройных систем в треугольных координатах.

Очевидно также, что стороны треугольника соответствуют бинарным системам (А — В), (В — С) и (С — А), а его вершины — чистым компонентам.

Из сказанного следует, что:

а) любая линия, параллельная стороне треугольника, соответствует смесям, в которых одна из мольных долей постоянна, и

б) любая линия, проходящая через вершину треугольника, соответствует смесям, в которых отношение мольных долей двух компонентов остается постоянным.

Чтобы представить изменение какого-либо свойства раствора, являющегося функцией его состава, используют трехмерную диаграмму, основанием которой является треугольник, а высота точки над основанием треугольника пропорциональна рассматриваемому свойству.

Затвердевание тройной системы

Рассмотрим раствор трех химически не взаимодействующих друг с другом компонентов А, В и С, находящийся в равновесии с одним из твердых компонентов. Тогда $c = 3$, $r' = 0$, $\phi = 2$, откуда $w = 3$, и система является трехвариантной. Приняв за независимые переменные давление и состав раствора (p, x_A, x_B), можно проследить, как изменяется равновесная температура при изменении этих переменных. Пусть давление постоянно, тогда можно построить диаграмму, подобную изображенной на рис. 13.10, на котором температура равновесия жидкости с одной из твердых фаз изображена как функция состава (x_A, x_B). Поверхность $B'k_2Kk_1$ есть равновесная поверхность системы раствор — кристаллы компонента В; поверхность $C'k_2Kk_3$ соответствует системе раствор — кристаллы С; поверхность $A'k_1Kk_3$ — системе раствор — кристаллы А. Кривая $A'k_1B'$ является кривой затвердевания двойной системы АВ, образующей эвтектику k_1, кривые $B'k_2C'$ и $C'k_3A'$ относятся соответственно к системам ВС и СА.

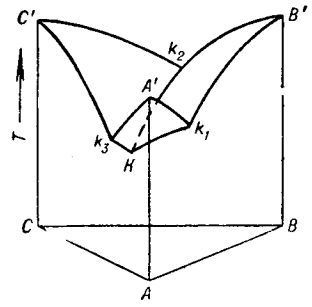


Рис. 13.10. Поверхность равновесия жидкость — твердое тело для тройной системы эвтектического типа (p = const).

Линия Kk_1 соответствует трехфазной системе раствор — твердый компонент А — твердый компонент В; такая система двухвариантна, но при

постоянном давлении точки, изображающие состав раствора, лежат на одной линии.

Три линии k_1K, k_2K и k_3K встречаются в точке K, которая является тройной эвтектической точкой. В этой точке в равновесии находятся четыре фазы: жидкость и твердые компоненты A, B и C. Эта система одновариантна, но при постоянном давлении имеется только одна точка, отвечающая этому состоянию, а именно точка K.

Влияние присутствия воздуха

Как и ранее, можно легко показать, что результаты экспериментов, проводившихся при постоянном давлении при наличии воздуха, можно представить таким же образом, как и в его отсутствие. Действительно, воздух можно рассматривать как новый компонент, но при этом появляется также новая фаза (пар), так что вариантность системы остается неизменной.

Перемещение изобразительной точки

Если спроектировать линии Kk_1, Kk_2 и Kk_3 (см. рис. 13.10) на основание диаграммы, мы получим треугольную диаграмму, изображенную на рис. 13.11. Рассмотрим, что происходит при охлаждении раствора состава P, находящегося первоначально при температуре выше точки плавления. Затвердевание начнется, когда перпендикуляр, опущенный из точки P, встретится с поверхностью $B'k_1Kk_2$; сначала будет выкристаллизовываться компонент B, в результате чего концентрации A и C в растворе увеличиваются. Так как отношение концентраций A и C остается при этом постоянным, состав раствора изменяется вдоль линии PP', исходящей из точки B. Как только будет достигнута точка P', начнется кристаллизация компонента C, и по мере падения температуры состав жидкой фазы будет изменяться вдоль линии $P'K$ до тех пор, пока в точке K не начнется кристаллизация всех трех компонентов в эвтектическом соотношении, завершающаяся полным затвердеванием системы. Каков бы ни был первоначальный состав системы, эвтектическая точка при достаточном охлаждении будет обязательно достигнута.

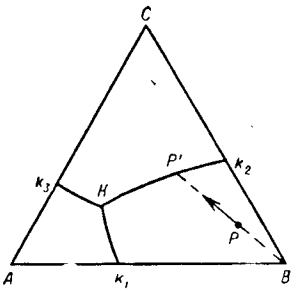


Рис. 13.11. Затвердевание тройной системы эвтектического типа.

В качестве примера тройной системы, ведущей себя описанным образом, можно назвать систему Bi—Pb—Sn.

Bi : t пл. = 268° C; Pb : t пл. = 325° C; Sn : t пл. = 232° C.

Bi — Pb двойная эвтектика (55 вес.% Sn) : 127° C;

Pb — Sn двойная эвтектика (63 вес.% Sn) : 182° C;

Bi — Sn двойная эвтектика (58 вес.% Bi) : 133° C;

Bi — Pb — Sn тройная эвтектика (52 вес.% Bi;
32 вес.% Pb;
16 вес.% Sn) : 96° C.

Если компоненты системы могут образовывать твердые растворы, естественно, получаются диаграммы более сложного вида.

Тройные системы, в которых три компонента связаны химической реакцией

Вариантность такой системы понижается на единицу, вследствие чего ее поведение упрощается. Примером подобной системы является система, содержащая карбонат кальция, окись кальция и углекислый газ. Эти вещества взаимодействуют между собой по реакции

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2.$$

В системе три фазы, так что $c = 3$, $r' = 1$, и система имеет только одну степень свободы. Система одновариантна, и в равновесии ее состояние полностью определяется заданием температуры. Так, например, различным температурам соответствуют следующие равновесные давления углекислого газа:

°C	*мм рт. ст.*
725	71,2
750	100
815	230
860	420

§ 5. УСЛОВИЯ ЗАМКНУТОСТИ

В предыдущих параграфах мы рассматривали условия, управляющие *интенсивными переменными.* Правило фаз связано с физико-химическим состоянием присутствующих в системе фаз, которое можно охарактеризовать значениями интенсивных переменных. Правило фаз поэтому применимо как к открытым системам, т. е. при наличии процессов переноса вещества в систему или из нее, так и к закрытым или замкнутым системам.

Далее нам предстоит отказаться от этого ограничения и перейти к полному описанию состояния системы посредством интенсивных и экстенсивных переменных. Для этого мы должны рассмотреть закрытые системы и выяснить, какому числу переменных необходимо придать определенные фиксированные значения, чтобы *полностью определить* равновесное состояние системы, т. е. определить интенсивные и экстенсивные переменные, характеризующие каждую фазу.

Рассмотрим закрытую систему, содержащую c компонентов и ϕ фаз. В закрытой системе, в которой может протекать r' независимых реакций увеличение числа молей компонента i в системе в целом определятся уравнением (1.64′)

$$dn_i = \sum_{\rho=1}^{r'} \nu_{i,\rho}\, d\xi_\rho. \qquad (13)$$

Суммирование здесь распространяется на все реакции, за исключением сводящихся просто к переходу вещества из одной фазы в другую, что, естественно, не может влиять на общее количество этого вещества в системе.

Если исходные числа молей различных компонентов равны $n_1^0, \ldots, n_c^0$ при $t = 0$ и степень полноты реакции измеряется по отношению к этому начальному состоянию (т. е. $\xi_1^0 = 0, \ldots, \xi_{r'}^0 = 0$), то (13.9) можно проин-

тегрировать, что приводит к

$$n_i = n_i^0 + \sum_{\rho=1}^{r'} \nu_{i,\rho}\,\xi_\rho \qquad (i = 1, \ldots, c). \tag{13.10}$$

Придавая i значения 1, 2, ..., c, мы получим c уравнений, определяющих конечное состояние закрытой системы. Эти уравнения называются *условиями замкнутости.*

Умножив (13.10) на M_i — молекулярный вес компонента i, эти условия можно записать в форме

$$m_i = m_i^0 + \sum_{\rho=1}^{r'} \nu_{i,\rho}\,M_i\xi_\rho, \tag{13.10'}$$

где m_i — общая масса компонента в системе.

Так как

$$n_i = \sum_\alpha n_i^\alpha = \sum_\alpha x_i^\alpha n^\alpha,$$

в условия замкнутости можно ввести общее число молей n^α в каждой фазе. (13.10) при этом принимает форму

$$\sum_\alpha x_i^\alpha n^\alpha - \sum_{\rho=1}^{r'} \nu_{i,\rho}\xi_\rho = n_i^0. \tag{13.11}$$

Можно также рассматривать общую массу каждой фазы, вводя в (13.10') весовые доли

$$w_i^\alpha = \frac{m_i^\alpha}{m^\alpha}, \tag{13.12}$$

где m^α — масса фазы α. Это приводит к уравнению

$$\sum_\alpha w_i^\alpha m^\alpha - \sum_{\rho=1}^{r'} \nu_{i,\rho} M_i \xi_\rho = m_i. \tag{13.13}$$

§ 6. ТЕОРЕМА ДЮГЕМА

Можно сказать, что состояние системы *полностью определено*, если известны:

1) физико-химическое состояние каждой фазы, определяемое ее интенсивными переменными, например,

$$T, p, w_1^1, \ldots, w_c^\Phi; \tag{13.14}$$

2) экстенсивные переменные для каждой фазы. В качестве независимых экстенсивных переменных можно выбрать массы

$$m^1, \ldots, m^\Phi \tag{13.15}$$

отдельных фаз системы. Зная интенсивные переменные и массы различных фаз, можно рассчитать другие экстенсивные переменные.

Так, объем определяется соотношением

$$V = \sum_\alpha m^\alpha v^\alpha \tag{13.16}$$

где v^α — удельный объем фазы α, выраженный через T, $p, w_1^\alpha, \ldots, w_c^\alpha$.

Рассмотрим теперь закрытую систему, характеризуемую некоторым начальным состоянием, и выясним, сколько переменных нужно указать, чтобы полностью определить конечное равновесное состояние системы.

Общее число переменных складывается из $2 + c\phi$ переменных (13.14) и ϕ переменных (13.15), что в сумме составляет $(2 + c\phi + \phi)$ переменных. Эти переменные связаны следующими уравнениями:

1) ϕ соотношениями

$$\sum_i w_i^\alpha = 1 \quad (\alpha = 1, \ldots, \phi); \tag{13.17}$$

2) $c(\phi - 1)$ условиями равновесного распределения каждого компонента между ϕ фазами

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \ldots = \mu_i^\phi \quad (i = 1, \ldots, c); \tag{13.18}$$

3) r' условиями равновесия химических реакций

$$A_\rho = \sum_i \nu_{i,\rho} \mu_i = 0 \quad (\rho = 1, \ldots, r'); \tag{13.19}$$

4) c условиями замкнутости (13.13), которыми одновременно вводится r' новых переменных $\xi_1, \ldots, \xi_{r'}$.

Общее число переменных равно

$$2 + c\phi + \phi + r',$$

имеется также

$$\phi + c(\phi - 1) + r' + c$$

связывающих их уравнений. Разность между этими двумя членами, равная двум, определяет число независимых переменных. Таким образом, *теорему Дюгема*[1] можно сформулировать так:

равновесное состояние закрытой системы, исходные массы которой $m_1^0, \ldots, m_c^0$ известны, полностью определяется двумя независимыми переменными[2] *независимо от числа фаз в системе, числа компонентов и числа химических реакций.*

§ 7. ВЫБОР НЕЗАВИСИМЫХ ПЕРЕМЕННЫХ

Правило фаз, как мы уже видели, ограничивает число интенсивных переменных, значения которых для равновесной системы могут быть заданы произвольно. Ясно, что это влияет на возможности выбора переменных, полностью определяющих состояние закрытой системы. Возможные при этом случаи можно систематизировать следующим образом:

а) если с точки зрения правила фаз система *безвариантна*, конечное состояние системы нельзя определять какой-либо интенсивной переменной. Необходимо поэтому указывать значения двух экстенсивных переменных; ими могут быть, например, массы двух фаз или масса одной фазы и общий объем системы.

В качестве конкретного примера рассмотрим условия, имеющиеся в тройной точке воды. Исходная масса воды m задана, так что произвольные

[1] Дюгем [15], т. IV.

[2] В отсутствие электрических, магнитных и др. полей. (*Прим. ред.*)

значения можно придать массе льда $m^т$ и массе жидкости $m^ж$. Остальная вода должна находиться в паровой фазе ($m^г$). Общий объем системы тем самым также полностью определен, так как

$$V = m^т \underline{v}^т + m^ж \underline{v}^ж + m^г \underline{v}^г.$$

Удельные объемы фаз являются функциями температуры и давления, но в тройной точке значения T и p уже определены.

Если вместо задания масс двух фаз задать общий объем системы и массу одной из фаз, массы двух других фаз можно найти с помощью двух независимых уравнений:

$$m = m^т + m^ж + m^г;$$
$$V = m^т \underline{v}^т + m^ж \underline{v}^ж + m^г \underline{v}^г;$$

б) если система *одновариантна*, ясно, что одну из интенсивных переменных, например температуру, можно выбирать произвольно. Второй переменной обязательно должна быть экстенсивная переменная, например масса одной из фаз или общий объем.

Одновариантная закрытая система обладает, таким образом, замечательным свойством: ее состояние полностью определено, если помимо одной интенсивной переменной известен также ее общий объем, при этом можно, в частности, определить массу каждой из фаз системы.

В качестве примера рассмотрим одновариантное равновесие между жидкой водой и ее паром. Пусть заданная первоначально общая масса системы равна 1000 *г*. Убедимся, что состояние системы полностью определено, если известна одна интенсивная переменная (T) и общий объем: пусть $T = 199°$ С и $V = 2$ *л*. Давление, установившееся в системе, будет, следовательно, равно давлению паров воды при 199° С, т. е. 15 *атм*. При этих условиях удельные объемы пара и воды соответственно равны 129,2 и 1,15 *см*^{3}*/г*. Общий объем системы можно поэтому выразить через массу жидкой фазы $m^ж$:

$$m^ж \times 1{,}15 + (1000 - m^ж) \times 129{,}3 = 2000,$$

откуда

$$m^ж = 993{,}37 \text{ и } m^г = 6{,}63 \text{ } г;$$

в) если система *многовариантна*, ясно, что в качестве переменных в теореме Дюгема можно выбрать две интенсивные переменные, например T и p. Этих двух переменных в общем случае достаточно, чтобы полностью определить равновесное состояние закрытой системы такого рода.

Примером такой системы может служить двухвариантная система, состоящая из смеси сероуглерода и бензола и их паров. Общие массы обоих компонентов закрытой системы заданы первоначально. Согласно правилу фаз, при фиксированных T и p физико-химическое состояние системы полностью определено, т. е. определены мольные или весовые доли компонентов как в жидкой, так и в паровой фазах. В общем случае эти весовые доли различны. Если известны весовые доли и общие массы компонентов m^0_A и m^0_B, массы обеих фаз можно рассчитать из уравнений

$$\left.\begin{aligned} w^ж_A m^ж + w^г_A m^г &= m^0_A; \\ w^ж_B m^ж + w_B m^г &= m^0_B. \end{aligned}\right\} \qquad (13.20)$$

Когда массы каждой из фаз известны, легко рассчитать другие экстенсивные свойства (например, объем каждой фазы и общий объем).

Точно таким же образом можно полностью определить состояние системы, зная одну экстенсивную и одну интенсивную (например, V и T) или две экстенсивные переменные (например, $m^{ж}$ и $m^{г}$).

§ 8. ОБ АЗЕОТРОПНЫХ СИСТЕМАХ И БЕЗРАЗЛИЧНЫХ СОСТОЯНИЯХ

Необходимо упомянуть, что в некоторых специальных случаях, называемых *безразличными состояниями*, выбор в качестве переменных T и p неудобен, так как в таких системах знания этих двух переменных оказывается недостаточно для расчета всех остальных переменных. Ниже мы покажем, каким образом возникают такие состояния, но детальное обсуждение этого вопроса будет отложено до гл. XXIX.

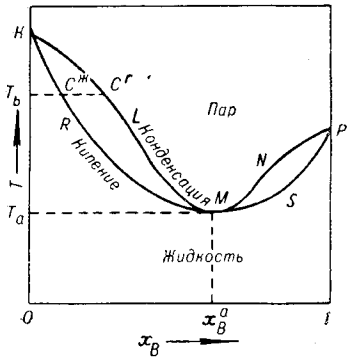


Рис. 13.12. Равновесие жидкость — пар в двойной системе, образующей азеотроп (p = const).

Рассмотрим смеси воды и спирта в присутствии их паров. Эта двухфазная и двухкомпонентная система является двухвариантной. Предположим, что мы выбрали некоторое определенное давление (например, 1 *атм*) и изучаем составы фаз равновесной системы как функции температуры; получаемые при этом экспериментальные данные схематически изображены на рис. 13.12. Кривая пара $KLMNP$ и кривая жидкости $KRMSP$ определяют составы этих фаз как функции температуры. Обе кривые имеют общую точку M.

В состоянии, изображаемом точкой M, пар и жидкость имеют один и тот же состав x_B^a (в мольных долях). В связи с особыми свойствами подобных систем точку M называют *азеотропной точкой* и говорят, что система образует *азеотроп*.

Рассмотрим систему при давлении 1 *атм* и температуре T_b. Составы двух равновесных фаз определяются точками $C^{ж}$ и $C^{г}$. Если, однако, мы рассмотрим температуру T_a, соответствующую точке M, обе фазы будут иметь один и тот же состав.

Тогда

$$\left.\begin{aligned} w_A^{ж} &= w_A^{г}; \\ w_B^{ж} &= w_A^{г}, \end{aligned}\right\} \qquad (13.21)$$

и система уравнений (13.20) окажется неопределенной. Этим уравнениям может удовлетворять бесконечное число значений $m^{ж}$.

Таким образом, при тех значениях T и p, при которых составы жидкости и пара одинаковы, существует бесконечное число равновесных состояний, различающихся только количествами жидкости и пара. В азеотропной системе одна фаза может без нарушения равновесного состояния переходить в другую *при постоянных температуре, давлении и составе* [1].

[1] Это свойство объясняет происхождение термина «азеотропия», означающего способность системы выкипать без изменения. Термин «азеотропные смеси» был введен Вэйдом и Меррименом (J. Wade, R. W. Merriman. J. Chem. Soc. 99, 1004, 1911), термин «азеотропизм» использовал М. Лека (см. [31]); несколько позже ван Лаар ввел термин «азеотропия» (См. Tables annuelles des constantes, Vol. 10. 1st ed. (Paris, 1934).

Это означает, что *в случае системы, образующей азеотроп, теорема Дюгема, если в качестве переменных выбраны температура и давление, неприменима в точке, в которой составы обеих фаз одинаковы.* Если вместо T и p в качестве переменных выбрать T и V, каких-либо аномалий в этих системах не обнаруживается.

Рассмотренное свойство двухвариантной системы вода — спирт можно распространить и на многовариантные системы. В любой системе, в которой набор некоторых значений переменных T, p, $w_1^1, \ldots, w_c^\phi$ приводит к набору c уравнений

$$\left.\begin{aligned} \sum_\alpha w_1^\alpha m^\alpha - \sum_\rho \nu_{1,\rho} M_1 \xi_\rho &= m_1^0; \\ \cdot\ \cdot\ \cdot

ГЛАВА XIV

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

§ 1. УРАВНЕНИЕ КЛАУЗИУСА — КЛАПЕЙРОНА

В предыдущей главе были установлены два весьма важных для гетерогенных систем общих закона — законы Гиббса и Дюгема. Исследуем теперь более детально количественные закономерности, описывающие поведение некоторых простых систем, начав с исследования фазовых превращений в чистом веществе. Гетерогенные системы со смешанными фазами будут обсуждены в следующих главах, после ознакомления с термодинамическими условиями устойчивости.

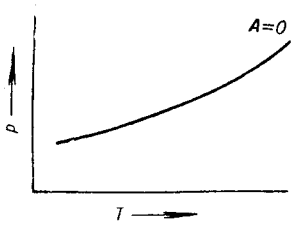


Рис. 14.1.

Рассмотрим сначала двухфазную однокомпонентную систему. Химический потенциал чистого вещества определяется только температурой и давлением, так же как и сродство фазового превращения. При равновесии

$$\mathbf{A}(T, p) = 0, \tag{14.1}$$

так что любому заданному значению одной из интенсивных переменных T или p соответствует определенное значение другой переменной. Это находится в соответствии с правилом фаз (13.5), согласно которому такая система ($c = 1$, $r' = 0$, $\phi = 2$) одновариантна. Таким образом, в координатах $T - p$ существует равновесная кривая $\mathbf{A} = 0$ (рис. 14.1).

Дифференциальное уравнение, удовлетворяющее этой кривой, легко получить, приняв во внимание, что при любом перемещении вдоль нее сродство остается равным нулю.

Это означает, что для произвольного изменения вдоль этой кривой

$$\delta\mathbf{A} = 0. \tag{14.2}$$

Так как A зависит только от T и p, из (4.58) или (4.60) следует

$$-\frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p}\delta T + \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p}\delta p = 0 \tag{14.3}$$

или

$$\frac{\delta p}{\delta T} = \frac{(\partial H/\partial \xi)_{T,p}}{T(\partial V/\partial \xi)_{T,p}}. \tag{14.4}$$

Это уравнение называют *уравнением Клаузиуса — Клапейрона.*

При испарении жидкости или твердого тела скрытую теплоту испарения $\Delta_e h$, равную по определению теплоте $\partial H / \partial \xi$ реакции фазового превращения, можно вычислить по уравнению (14.4), придав ему для этого вид

$$\boxed{\frac{\delta p}{\delta T} = \frac{\Delta_e h}{T \Delta_e v}.} \tag{14.5}$$

Здесь $\Delta_e v$ — изменение мольного объема при испарении.

Этому уравнению можно придать простую приближенную форму, допустив, что пар ведет себя как идеальный газ и что мольным объемом конденсированной фазы можно пренебречь по сравнению с мольным объемом пара. Тогда

$$\Delta_e v = v^{\text{г}} - v^{\text{конд}} \approx v^{\text{г}} = \mathbf{R}T / p, \tag{14.6}$$

и (14.5) переходит в

$$\frac{\delta \ln p}{\delta T} = \frac{\Delta_e h}{\mathbf{R}T^2} \tag{14.7}$$

Если, кроме того, допустить, что $\Delta_e h$ в рассматриваемом температурном интервале не зависит от температуры, то, интегрируя (14.7), получим приближенное уравнение

$$\ln p = -\frac{\Delta_e h}{\mathbf{R}T} + C, \tag{14.8}$$

где C — не зависящая от температуры постоянная. Согласно (14.8), график в координатах $\ln p - 1 / T$ должен быть прямой линией, что иллюстрируется рис. 14.2.

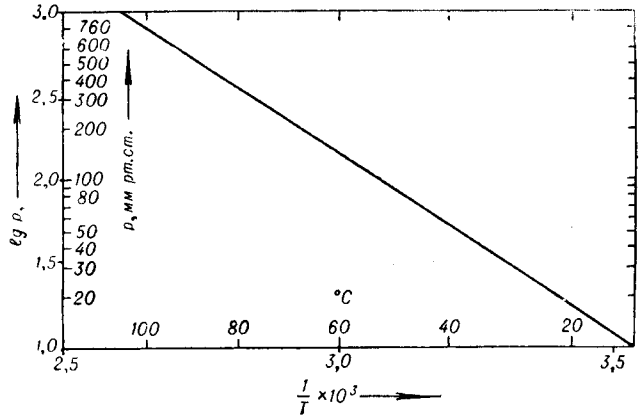


Рис. 14.2. Давление пара воды как функция температуры в координатах $\lg p - 1/T$.

Пример. ***Испарение воды***[1]. Рассмотрим испарение воды при 100° С и 1 *атм*. Величину $\delta p / \delta T$ можно найти дифференцированием эмпирического уравнения, которое точно передает зависимость давления пара от температуры, или же проведя точные измерения давления пара в рассматриваемой области.

Так, найдено, что при 99,90° С давление пара p составляет 757,29 *мм рт. ст.*, а при 100,10° С, p = 762,72 ***мм рт. ст.*** Отсюда

$$\frac{\delta p}{\delta T} = \frac{762{,}72 - 757{,}29}{0{,}20} = 27{,}2 \text{ мм рт. ст./град} = 0{,}0358 \text{ атм/град}.$$

[1] Эйкен, [17], стр. 278.

Мольные объемы $v^{г}$ и $v^{ж}$ при 1 *атм* и 100° С соответственно равны

$$v^{г} = 18{,}0 \cdot 1{,}67 \ л/моль,$$

$$v^{ж} = 18{,}0 \cdot 0{,}00104 \ л/моль.$$

Применяя (14.8), находим

$$\Delta_e h = T\Delta_e v \frac{\delta p}{\delta T} = 373 \cdot 0{,}0358 \cdot 18{,}0 \cdot 1{,}67 = 401 \ л \cdot атм/моль =$$

$$= 9710 \ кал/моль = 40\,600 \ дж/моль.$$

Прямые калориметрические измерения приводят к величине, которая лежит между 9709 и 9738 *кал/моль* с наиболее вероятным значением 9714 *кал/моль*, что хорошо согласуется с результатом вычисления.

Плавление твердого тела

Если считать температуру плавления твердого тела функцией давления, удобнее пользоваться величиной $\delta T / \delta p$, равной $T\Delta_f v / \Delta_f h$, где $\Delta_f v$ — изменение объема при плавлении и $\Delta_f h$ — скрытая теплота плавления. Из экспериментальных данных об изменении объема при плавлении и наклоне кривой т. пл.— давление можно вычислить скрытую теплоту плавления $\Delta_f h$.

В табл. 14.1 приведены некоторые результаты подобных измерений для натрия (по Бриджмену [1]). Несмотря на то, что были достигнуты очень

Таблица 14.1

Влияние давления на плавление натрия

p, *кГ/см²*	T_f, °С	$\Delta_f v \cdot 10^5$, *см³/г*	$\Delta_f h$, *дж/г*
1	97,6	2787	126,5
2000	114,2	2362	119,3
4000	129,8	2072	117,0
6000	142,5	1873	117,6
8000	154,8	1711	119,8
10000	166,7	1556	122,4
12000	177,2	1398	124,7

высокие давления, скрытая теплота плавления в отличие от температуры плавления почти не изменилась. Изменение объема при плавлении монотонно понижается с ростом давления.

Эти соотношения можно сравнить с отношениями, имеющими место при движении вдоль линии сосуществования жидкости и пара, когда и изменение объема при испарении, и скрытая теплота испарения стремятся по мере увеличения давления к нулю. В критической точке значение $\delta p / \delta T$ становится неопределенным, и кривая сосуществования обрывается. Для твердой и жидкой фаз критической точки с аналогичными свойствами, повидимому, не существует.

[1] P. W. Bridgman. Phys. Rev., **3**, 127 (1914); **6**, 1 (1915), ср. также Фогель [50], стр. 45.

§ 2. ПОСТОЯННЫЕ ДАВЛЕНИЯ ПАРА И ХИМИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ

Условием равновесия между твердым телом и его паром является (см. (6.74))

$$\mu^{\text{т}} = \mu^{\text{г}}. \tag{14.9}$$

Общие выражения для химических потенциалов газов и твердых тел были получены в гл. X и XII. Используя уравнения (10.19) и (12.29) и пренебрегая зависимостью химического потенциала твердого тела от давления, получим

$$\ln p = j - \frac{s^{\text{т}}(0,0)}{\mathbf{R}} - \frac{\Delta_s h(0,0)}{\mathbf{R}T} + \frac{c_p^{\text{г}}(0)}{\mathbf{R}} \ln T + \\ + \frac{1}{\mathbf{R}} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T [c'(T) - c_p^{\text{т}}(T,0)]\, dT, \tag{14.10}$$

где введено обозначение

$$h^{\text{т}}(0,0) - h^{\text{г}}(0,0) = -\Delta_s h(0,0). \tag{14.11}$$

Основанием для подобного обозначения является то, что, как было показано в гл. X, величину $h^{\text{г}}(0)$ можно рассматривать как энтальпию газа, экстраполированную к абсолютному нулю температуры. $\Delta_s h(0,0)$ есть, следовательно, теплота сублимации, экстраполированная к $T = 0$ и $p = 0$.

Величину

$$i = j - \frac{s^{\text{т}}(0,0)}{\mathbf{R}} \tag{14.12}$$

назовем *постоянной давления пара*.

Таким образом, постоянную давления пара i можно рассчитать, если известны теплота сублимации, теплоемкости и давление пара.

Таблица 14.2

Разность между химическими постоянными (j') и постоянными давления пара (i') для некоторых одноатомных твердых тел

(Эйкен, [17], стр. 285)

He	$+0{,}058 \pm 0{,}065$	Cd	$-0{,}08 \pm 0{,}10$
Ne	$+0{,}026 \pm 0{,}04$	Zn	$-0{,}03 \pm 0{,}05$
Ar	$-0{,}02 \pm 0{,}04$	Pb	$+0{,}39 \pm 0{,}36$
Hg	$+0{,}09 \pm 0{,}06$	Ag	$+0{,}65 \pm 0{,}40$
K	$+0{,}01 \pm 0{,}3$	Cu	$-0{,}11 \pm 0{,}40$
Na	$+0{,}10 \pm 0{,}15$	Mg	$+0{,}05 \pm 0{,}10$

Уравнение (14.12) позволяет произвести непосредственную проверку тепловой теоремы Нернста.

Если эта теорема верна, то $s(0,0)$ равна нулю и

$$i = j, \tag{14.13}$$

т. е. постоянная давления пара и химическая постоянная равны. Значения i и j были приведены в табл. 10.3 и 10.4. Как показано в табл. 14.2, разность между ними лежит обычно в пределах ошибок измерения. Все же известен ряд веществ, например окись углерода, для которых различие между i и j действительно имеет место. То, что энтропия кристаллической окиси углерода вблизи температуры абсолютного нуля отлична от нуля, обусловлено, по-видимому, сохранением различных ориентаций молекул окиси углерода по отношению друг к другу даже при самых низких достигаемых экспериментально температурах [1].

[1] Более детальное статистическое обсуждение см. в [20], гл. 5.

§ 3. ДАВЛЕНИЕ ПАРА И ЭНТРОПИЯ ИСПАРЕНИЯ

Приведем теперь уравнение для давления пара конденсированной фазы к форме, которая более ясно подчеркивает значение энтропии испарения. Будем исходить из уравнения (4.3), причем в рассматриваемом случае

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,\,p} = s^{\text{г}} - s^{\text{конд}}, \tag{14.14}$$

где $s^{\text{г}}$ и $s^{\text{конд}}$ — мольные энтропии газа и конденсированной фазы. Если считать газ идеальным, то в соответствии с (10.10)

$$s^{\text{г}} = s^{\dagger,\,\text{г}}(T) - \mathbf{R}\ln p. \tag{14.15}$$

Для конденсированной фазы, если пренебречь влиянием давления,

$$s^{\text{конд}} = s^{\dagger,\,\text{конд}}(T) \tag{14.16}$$

(см. 12.27). Обозначив разность $s^{\dagger,\,\text{г}} - s^{\dagger,\,\text{конд}}$ через $\Delta_e s^{\dagger}$ и разность $h^{\text{г}} - h^{\text{конд}}$ через $\Delta_e h$, получим

$$\mathbf{A} = -\Delta_e h + T\Delta_e s^{\dagger} - \mathbf{R}T\ln p. \tag{14.17}$$

При равновесии $\mathbf{A} = 0$ и

$$\ln p = -\frac{\Delta_e h}{\mathbf{R}T} + \frac{\Delta_e s^{\dagger}}{\mathbf{R}}. \tag{14.18}$$

Заметим, что $\Delta_e s^{\dagger}$ есть просто энтропия испарения при $p = 1$ *атм* и совпадает с изменением стандартной энтропии ($\Delta_e s^0$).

Таким образом, для $T = 298{,}2°$ K

$$\ln p = -\frac{\Delta_e h\,(298{,}2)}{\mathbf{R}\cdot 298{,}2} + \frac{\Delta_e s^{\dagger}\,(298{,}2)}{\mathbf{R}}. \tag{14.19}$$

Это уравнение аналогично (10.52).

Если T не слишком сильно отличается от 298,2° K, можно приближенно приравнять значения $\Delta_e h\,(298{,}2)$ и $\Delta_e s^{\dagger}\,(298{,}2)$ значениям этих величин при температуре T и прийти, таким образом, к приближенному уравнению

$$\ln p = -\frac{\Delta_e h\,(208{,}2)}{\mathbf{R}T} + \frac{\Delta_e s^{\dagger}\,(298{,}2)}{\mathbf{R}}. \tag{14.20}$$

Это уравнение имеет такую же форму, что и (14.8), но постоянная в нем имеет ясный физический смысл.

Если мы хотим принять во внимание изменение $\Delta_e h$ и $\Delta_e s^{\dagger}$ с температурой, следует поступить точно так же, как это было сделано в гл. VII, § 8.

Стандартные энтропии газообразной и конденсированной фаз часто неизвестны. В подобных случаях при приближенных расчетах можно пользоваться одним из эмпирических правил для оценки величины $\Delta_e s^{\dagger}$ при атмосферном давлении. Важнейшим из них является *правило Трутона*[1], согласно которому энтропия испарения в нормальной точке кипения (когда жидкость и пар сосуществуют при давлении 1 *атм*) составляет около 20 *кал/моль·град*.

$$\frac{\Delta_e h}{T_{\text{н. т. к}}} \approx 20\ \textit{кал/моль·град}. \tag{14.21}$$

Данные, иллюстрирующие это правило, приведены в табл. 14.3. Как видно, правило Трутона дает только порядок величины энтропии испарения[2].

[1] F. T. Trouton. Phil. Mag., 18, 54 (1884).
[2] I. M. Barclay, J. A. V. Butler. Trans. Farad. Soc., 34, 1445 (1938).

Особенно низкое значение имеет энтропия испарения уксусной кислоты, что связано с ассоциацией ее молекул не только в жидком состоянии, но и в паре. Вследствие этого термодинамическая вероятность (и, следовательно, энтропия) увеличивается при испарении на меньшую величину, чем, например, при испарении этилового спирта, который ассоциирован только в жидком состоянии.

Таблица 14.3

Правило Трутона (ср.[20], стр. 334)

Вещество	$T_{н.т.к.}$	$\Delta_e h$, *кал/моль*	$\frac{\Delta_e h}{T_{н.т.к.}}$, *кал/моль·град*
Ne	27,2	415	15,3
N_2	77,5	1360	17,6
Ar	87,5	1500	17,2
O_2	90,6	1660	18,3
$(C_2H_5)_2O$	307	6470	21,1
CS_2	319	6490	20,4
$CHCl_3$	334	6970	20,8
CCl_4	350	7140	20,4
C_6H_6	353	7350	20,8
Метилсалицилат	497	11000	22,2
Обычные органические соединения (в среднем)	—	—	20—23
CH_3OH	337,7	8380	24,8
CH_3COOH	373,6	5540	14,8

Наряду с правилом Трутона следует упомянуть его вариант, предложенный Гильдебрандом [1], в соответствии с которым постоянное значение имеют энтропии испарения, взятые не при температурах кипения, соответствующих одному и тому же давлению, а при температурах, соответствующих равным концентрациям $c = p/RT$ в паровой фазе. Правило Гильдебранда в общем является более точным, чем правило Трутона. Нужно, однако, отметить, что ни одно из этих правил не следует из теоремы о соответственных состояниях, согласно которой энтропии испарения должны быть равны при равных приведенных температурах T/T_c [2].

§ 4. ДАВЛЕНИЕ ПАРА И СВОБОДНЫЙ ОБЪЕМ

Рассмотрим коротко возможности расчета давления пара на основе статистических моделей твердого и жидкого состояния. Для оценки давления пара твердого тела можно исходить из дебаевской модели твердого состояния (см. гл. XII, § 5), однако при этом достигается лишь очень грубое согласие с опытом [3].

Применение модели Борна [4] не улучшает результаты вычисления давления пара [5]. Полезно все же более подробно рассмотреть этот вопрос, используя понятие о свободном объеме, введенное нами в гл. XII, § 6.

---

[1] J. H. Hildebrand. J. Am. Chem. Soc., **37**, 970 (1915); **40**, 45 (1918); J. Chem. Phys. **7**, 233 (1939); J. H. Hildebrand, T. S. Gilman. Там же, **15**, 229 (1947).

[2] E. A. Guggenheim. J. Chem. Phys., **13**, 253 (1945) [См. также разъяснения Гильдебранда и Скотта по этому вопросу в кн.: J. H. Hildebrand, R. L. Scott. Regular solutions, Prentice-Hill. N. Y., 1962. (*Прим. ред.*)]

[3] H. S. Frank. J. Chem. Phys. **13**, 478 (1945).

[4] M. Born, M. Bradburn. Proc. Camb. Phil. Soc., **39**, 113 (1943).

[5] I. Prigogine, G. Garikian. (Неопубликованные расчеты).

В соответствии с общим соотношением

$$G = F + pV \ ,$$

для однокомпонентной системы можно записать

$$\mu = f + pv, \tag{14.22}$$

где f — мольная свободная энергия.

Свободная энергия жидкости определяется уравнением (12.43), поэтому химический потенциал жидкости равен

$$\mu^{ж} = f^{\dagger}(T) - \mathbf{R}T \ln v_f - \Lambda + pv^{ж}. \tag{14.23}$$

Для того же вещества в состоянии идеального газа в соответствии с (10.12)

$$\mu^{г} = f^{\dagger}(T) - \mathbf{R}T \ln \frac{\mathbf{R}T}{p} + \mathbf{R}T. \tag{14.24}$$

При равновесии химические потенциалы равны, и, пренебрегая величиной $pv^{ж}$ по сравнению с $\mathbf{R}T$, получаем для давления пара

$$p = \frac{\mathbf{R}T}{v_f} e^{-(\Lambda + \mathbf{R}T)/\mathbf{R}T} \tag{14.25}$$

Это уравнение показывает, как влияют на давление пара величина свободного объема и энергия испарения.

Для дальнейших расчетов необходимо использовать какую-нибудь определенную модель. Если мы воспользуемся, например, моделью ван дер Ваальса и заменим v_f на $(v - b)$ и Λ на a / v (см. (12.48)), то получим

$$p = \frac{\mathbf{R}T}{v - b} e^{-\left(1 + \frac{a}{b\mathbf{R}T}\right)} \ . \tag{14.26}$$

При достаточно низких давлениях мольный объем жидкости можно вычислить с помощью (12.49). Это уравнение является квадратным относительно v, но при низких температурах

$$v \approx b\left(1 - \frac{\mathbf{R}Tb}{a}\right), \tag{14.27}$$

так что (14.26) принимает вид

$$p = \frac{a}{b^2} e^{-\left(1 + \frac{a}{b\mathbf{R}T}\right)} \tag{14.28}$$

или

$$\ln p = \ln \frac{a}{b^2} - 1 - \frac{a}{b\mathbf{R}T}. \tag{14.29}$$

Это уравнение имеет правильный вид (см. (14.8)), но если проверить его, подставляя, например, рассчитанные из критических данных значения a и b для аргона, то получим [1]

$$\lg p_{атм} = 3{,}0 - \frac{175}{T}.$$

---

[1] Ср. I. Prigogine. G. Garikian. J. Chem. Phys., 45, 273 (1948). Ср. также I. Prigogine. J. Phys. Rad., 5, 16 (1944).

В то же время экспериментальные данные в этом же приближении описываются уравнением

$$\lg p = 4{,}0 - \frac{350}{T}$$

Достаточно хорошего совпадения расчета и опыта, как видим, достичь не удается.

Величины Λ и v_f можно также рассчитать на основе ячеечной модели, используя уравнения (12.64) и (12.54), но лучшего согласия с опытом при этом не достигается. Действительная энтропия жидкости оказывается большей, чем приписывается ей ячеечной моделью, но меньшей, чем вычисленная на основе модели ван дер Ваальса.

Можно отметить, что согласно уравнению ван дер Ваальса, энергия испарения пропорциональна плотности (см. (12.48)), в то время как ячеечная модель в ее простейшей форме приводит к пропорциональности энергии испарения квадрату плотности. Уравнение (12.64) соответствует аналогичной, но более сложной зависимости. Бенсон [1] показал, что экспериментальные данные согласуются с пропорциональностью между Λ и квадратом плотности.

Упомянем в заключение, что представления о свободном объеме приводят к объяснению правил Трутона и Гильдебранда [2].

§ 5. ЭНТРОПИЯ ПЛАВЛЕНИЯ

Энтропия плавления $\Delta_f h / T_f$ так же, как и энтропия испарения, обнаруживает некоторые интересные закономерности.

Таблица 14.4

Энтропии плавления некоторых простых веществ *

Вещество	$\Delta_f h$, *кал/моль*	T_f, °К	$\Delta_f s = \frac{\Delta_f h}{T_f}$, *кал/моль·град*
Li	830	459	1,80
Na	630	370	1,70
K	570	335	1,70
Rb	520	311	1,67
Cs	500	299	1,67
Cu	2750	1356	2,0
Ag	2630	1233	2,2
Au	3180	1336	2,4
Zn	1700	692	2,4
Cd	1500	594	2,5
Hg	560	234	2,4
Al	1910	933	2,0
Ga	1320	303	4,4
Tl	1470	580	2,6
Pb	1120	590	1,9
Ne	80,1	24,5	1,66
Ar	281	83,8	1,68
Kr	390,7	116	1,70

* Ср. [20], стр. 330; K. Clusius, Z. phys. Chem., **31**, 456 (1936).

[1] S. W. Benson. J. Chem. Phys., **15**, 367 (1947).

[2] H. Eyring, J. O. Hirschfelder. J. Phys. Chem., **41**, 249 (1937); H. S. Frank. цит. выше; I. Prigogine, G. Garikian. цит. выше.

Для простых веществ энтропия плавления, как видно из табл. 14.4, близка к **R**, в то время как для соединений она оказывается очень сильно зависящей от формы молекул.

Вещества с приближенно сферическими молекулами обладают величинами $\Delta_f s$, приблизительно равными $\Delta_f s$ для простых веществ (табл. 14.5), в то

Таблица 14.5

Энтропии плавления некоторых веществ с приближенно сферическими молекулами *

Вещество	T_f, °C	$\Delta_f h$, *кал/моль*	$\Delta_f s = \frac{\Delta_f h}{T_f}$, *кал/моль·град*
Тетраметилметан . . .	—16,7	778	3,0
Третичный хлористый бутил	—27,1	560	1,9
CF_4	—188,6	167,6	2,0
CCl_4	—22,9	647	2,6
CBr_4	—92,3	878	2,4
2,2-диметилбутан . . .	—101	111	0,6
Гексаметилэтан	—104	1700	4,5
Циклогексен	—104,1	786	4,6
Циклогексан	6,2	623	2,2
Циклогексанол	23,9	406	1,3

* Ср. J. Timmermans, L. Deffet. Le polymorphisme des composés organiques, Paris, 1939; ср. также L. O. Fischer, Bull. Soc. Chim Belg., **49**, 129 (1940).

же время у веществ с неразветвленными цепными молекулами энтропия плавления монотонно возрастает с удлинением цепи. Так, из табл. 14.6 видно, что энтропия плавления метана в соответствии со сферической формой его молекул близка к **R**, в то время как для этана, молекула которого имеет форму вытянутого эллипсоида, эта величина возрастает более чем вдвое. Аналогично для *н*-октана, плавящегося при 216°, $\Delta_f h = 4930$ *кал/моль* и $\Delta_f s = 28{,}8$ *кал/моль·град*, а его изомер, гексаметилэтан, молекулы

Таблица 14.6

Энтропии плавления некоторых насыщенных углеводородов и нормальных первичных спиртов

Вещество	T_f, °K	$\Delta_f h$, *кал/моль*	$\Delta_f h/T_f$, *кал/моль · град*	Литература
CH_4	91,5	224	2,45	*а*
C_2H_6	101,4	668	6,57	*а*
C_4H_{10}	134	1050	7,85	*а*
C_5H_{12}	143,3	2000	13,9	*а*
C_6H_{14}	118	3110	17,5	*а*
C_8H_{18}	216	4930	22,8	*а*
$C_{18}H_{38}$	573,1	10000	33,3	*а*
CH_3OH	175,7	757	4,30	*б*
C_2H_5OH	156,2	1105	7,05	*б*
C_3H_7OH	146,9	1241	8,47	*б*
C_4H_9OH	183,9	2215	12,1	*б*
$C_5H_{11}OH$	194,1	2348	12,1	*б*
$C_6H_{13}OH$	225,9	3678	16,7	*б*
$C_{18}H_{37}OH$	331	11700	35,4	*б*

а — G. S Parks, H. M. Huffman. Ind. Eng. Chem., **23**,1138 (1931); L. O. Fischer, цит. выше.

б — Библиографию см. в L. O. Fischer, цит. выше, стр. 149.

которого почти сферичны, плавится при 377° ($\Delta_f h = 1700$ *кал/моль*) и обладает энтропией плавления всего 4,5 *кал/моль·град*. Число таких примеров можно значительно увеличить[1]. Низкая энтропия плавления веществ со сферическими молекулами объясняется тем, что такие молекулы приобретают способность к свободному вращению еще в твердом состоянии[2].

В общем же случае молекулы приобретают способность к вращению и поступательному движению лишь при плавлении, хотя иногда при этом возбуждаются только поступательные степени свободы. Это имеет место, например, в случае очень длинных молекул, вращение которых затруднено стерическими факторами (анизотропные жидкости), а также при наличии сильных и анизотропных межмолекулярных взаимодействий, существующих, например, в ассоциированных жидкостях. В подобных случаях способность к вращению приобретается постепенно при дальнейшем повышении температуры жидкости выше точки плавления. Сферические же молекулы вследствие их формы и симметрии их силовых полей начинают свободно вращаться уже в твердом состоянии.

Заметим, что необычно низкие величины энтропии плавления бывают иногда и у веществ с далеко несферическими молекулами. Из табл. 14.7 следует, что молекулы некоторых веществ, обычно считающихся «ассоциированными», проявляют способность к вращению уже перед плавлением.

Таблица 14.7

Энтропии плавления некоторых ассоциированных соединений

Вещество	Энтропия плавления, *кал/моль · град*
H_2O	5,0
$C(CH_3)_3OH$	5,4
$C(CH_3)_3CH_2OH$	4,0
CCl_3COOH	4,2
$C(CH_3)_3COOH$	2,6
Мочевина	2,2
Циклогексанол	1,4

Таблица 14.8

Область существования жидкого состояния при атмосферном давлении

Вещество	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C
Приближенно сферические молекулы		
Циклогексан	+ 6	+ 81
Гексахлорэтан	+186,8	+185,5
Камфора	+178	+205
Тетраметилметан	— 16,5	+ 9,5
Несферические молекулы		
Метилциклогексан	—126	+101
Пентахлорэтан	— 29,5	+162
Фенхон	+ 6,0	+193
Пентан	—130	+ 36

Наконец, из данных табл. 14.8 видно, что близкая к сферической форма молекул значительно ограничивает область существования жидкой фазы[3]. Например, плавление гексахлорэтана вообще нельзя наблюдать при атмосферном давлении, так как это вещество возгоняется; плавление может произойти только при повышенных давлениях. В то же время пентахлорэтан, молекула которого несимметрична, существует в виде жидкости в интервале температур около 200°[4].

[1] J. Pirsch, Ber., **70**, 1, 12 (1937), L. O. Fischer, Bull. Soc. Chim. Belg., **49**, 129 (1940) [см. также Я. Б. Зельдович, ДАН СССР, **139**, 841 (1961). (*Прим. ред*)]

[2] J. Timmermans. Physico-chemical Constants of Pure Organic Compounds, N. Y., Amsterdam, London, 1950. Дальнейшее обсуждение этого вопроса можно найти в книге Френкеля [21].

[3] О сферических молекулах см. J. Pirsch. цит выше; J. Becker, Chem. Weekbl., 29, 46 (1932); J. Timmermans, J. Chim. Phys., **35**, 311 (1938).

[4] В заключение этого параграфа полезно отметить, что энтропия плавления часто оказывается близкой к разности теплоемкостей жидкости и твердого тела (см. J. H. Hildebrand. R. L. Scott, Regular solutions, Prentice-Hill. N. Y., 1962). Этим можно объяснить упоминаемую в приложении к гл. XXII на стр. 481 приближенно линейную зависимость между логарифмом растворимости неэлектролита в инертном растворителе и логарифмом T. (*Прим. ред.*)

ГЛАВА XV

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ

§ 1. ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ ПРИ ВОЗМУЩЕНИИ

Рассмотрим систему в состоянии P, которое характеризуется физическими переменными x и y (например, T и p) и степенью полноты реакции ξ_P. Пусть происходит изменение состояния, в результате которого система переходит в состояние P', характеризуемое $\xi_{P'}$. Некомпенсированная теплота, соответствующая этому изменению, равна (см. (3.21))

$$Q'_{PP'} = \int_{\xi_P}^{\xi_{P'}} \mathrm{A}(\xi)\, d\xi. \tag{15.1}$$

Как мы уже видели, эта величина тесно связана с возрастанием энтропии (см. гл. III, § 2).

Вспомним (см. гл. I, § 9), что для заданного изменения можно рассматривать x и y как функции, полностью определяемые ξ. Тогда сродство в интервале от ξ_P до $\xi_{P'}$ можно разложить в ряд Тейлора

$$\mathbf{A}(\xi) = \mathbf{A}_P + \left(\frac{d\mathbf{A}}{d\xi}\right)_P (\xi - \xi_P) + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2\mathbf{A}}{d\xi^2}\right)_P (\xi - \xi_P)^2 + \ldots, \tag{15.2}$$

где $\mathbf{A}_P = \mathbf{A}(\xi_P)$,

$$\left(\frac{d\mathbf{A}}{d\xi}\right) = \left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \xi}\right)_{x,\,y} + \left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial x}\right)_{\xi,\,y} \frac{dx}{d\xi} + \left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial y}\right)_{\xi,\,x} \frac{dy}{d\xi} \tag{15.3}$$

и подобным же способом определяются производные более высокого порядка.

Подставляя (15.2) в (15.1) и введя обозначение

$$\Delta\xi = \xi_{P'} - \xi_P, \tag{15.4}$$

при почленном интегрировании получим

$$Q'_{PP'} = \mathbf{A}_P \Delta\xi + \frac{1}{2}\left(\frac{d\mathbf{A}}{d\xi}\right)_P (\Delta\xi)^2 + \ldots + \frac{1}{n!}\frac{d^{(n-1)}\mathbf{A}}{d\xi^{(n-1)}} (\Delta\xi)^n. \tag{15.5}$$

Если рассматривать очень малое изменение, можно ограничиться наинизшей степенью $\Delta\xi$, что приводит к

$$Q'_{PP'} = \mathbf{A}_P \delta\xi \quad \text{при} \quad \mathbf{A}_P \neq 0 \tag{15.6}$$

или к

$$Q'_{PP'} = \frac{1}{2}\left(\frac{dA}{d\xi}\right)_P (\delta\xi)^2 \quad \text{при} \quad A_P = 0, \quad \left(\frac{dA}{d\xi}\right)_P \neq 0. \qquad (15.7)$$

Мы используем здесь символ $\delta\xi$ вместо $\Delta\xi$, чтобы подчеркнуть, что рассматривается бесконечно малое изменение состояния.

Если P является равновесным состоянием системы, то рассмотренное изменение называется *возмущением* системы. Полученные выше уравнения вполне применимы к этому случаю и определяют изменение энтропии, обусловленное возмущением.

Отметим в заключение, что в большинстве рассматриваемых ниже примеров физические параметры x и y остаются во время возмущения постоянными, так что полную производную A по ξ можно заменить частной производной. Тогда (15.7) принимает вид

$$Q'_{PP'} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{x,\,y,\,P} (\delta\xi)^2. \qquad (15.8)$$

§ 2. КРИТЕРИЙ УСТОЙЧИВОСТИ

Пусть в результате возмущения система перешла из состояния P в соседнее с ним состояние P'. Говорят, что состояние P является устойчивым по отношению к такому переходу, если изменение энтропии, сопровождающее этот процесс, *отрицательно*. Критерием устойчивости, таким образом, является

$$\boxed{Q'_{PP'} < 0.} \qquad (15.9)$$

В этом случае обратный процесс, т. е. переход от P' к P, протекает самопроизвольно и сопровождается возрастанием энтропии.

Возмущение характеризуется прежде всего изменением $\delta\xi$ степени полноты реакции ξ и, кроме того, условиями, при которых оно протекает. Можно рассматривать, например, возмущение, при котором x и y (например, T и p) поддерживаются постоянными, или же исследовать устойчивость системы по отношению к адиабатическому возмущению.

Большое преимущество изложенного выше метода по сравнению с первоначальным методом Гиббса состоит в том, что условие устойчивости выражается в форме, не зависящей от условий, при которых происходит возмущение (ср. § 14). Природа параметра ξ, определяющего возмущение, может быть различной: он может быть связан с появлением небольшого количества новой фазы в ранее существовавшей фазе (см. § 4), с флюктуациями химического равновесия (см. § 7), с появлением небольшой неоднородности в первоначально однородной фазе (см. § 12) или с нарушением внутренней конфигурации рассматриваемой фазы (см. гл. XIX, § 6).

Мы будем различать два вида возмущений: те, в которых $\delta\xi$ могут иметь только один знак (*односторонние возмущения*), и те, в которых $\delta\xi$ могут быть или положительными, или отрицательными (*двусторонние возмущения*). Примером одностороннего возмущения является появление очень малого количества твердой фазы в системе, которая первоначально была полностью жидкой. Значение условий устойчивости, которые мы рассмотрим в следующих параграфах, состоит в том, что они говорят нам, что происходит с системой, претерпевшей возмущение. Если система устойчива, она возвращается в первоначальное положение равновесия. Если система неустойчива, возмущение перерастает в конечное изменением состояния.

Важно понять, что возмущение не обязательно должно быть связано с каким-либо внешним воздействием на систему. Молекулярные флюктуации неизбежно приводят к небольшим отклонениям макроскопических величин от их равновесных значений. Фактически существует взаимосвязь между вероятностью данной флюктуации и соответствующим ей изменением энтропии, однако сколько-нибудь полное рассмотрение этой проблемы потребовало бы от нас детального рассмотрения необратимых процессов.

3. УСТОЙЧИВОСТЬ ПО ОТНОШЕНИЮ К ОДНОСТОРОННИМ ВОЗМУЩЕНИЯМ

Прежде чем обратиться к изучению устойчивости вообще, полезно найти условие равновесия системы по отношению к параметру ξ, который может подвергаться только односторонним изменениям. Рассмотрим случай $\delta\xi > 0$. Чтобы найти условие равновесия, мы должны найти условия, при которых скорость реакции в состоянии P равна нулю. В связи с природой процесса ($\delta\xi > 0$) скорость реакции $d\xi/dt$ должна быть положительна или равна нулю. Из неравенства де Донде (3.21)

$$dQ' = \mathbf{A}d\xi \geqslant 0,$$

характеризующего самопроизвольный процесс, следует, что система находится в равновесии, если

$$\mathbf{A} \leqslant 0. \tag{15.10}$$

Это условие равновесия является значительно менее жестким, чем уже известное нам (см. гл. III § 6) условие для двусторонних изменений

$$\mathbf{A} = 0. \tag{15.11}$$

Таким образом, система может быть устойчивой в состоянии P, если

$$\mathbf{A}_P < 0$$

или

$$\mathbf{A}_P = 0.$$

В первом случае (т. е. при $\mathbf{A}_P \neq 0$) (15.9) и (15.6) снова приводят к

$$\mathbf{A}_P < 0, \tag{15.12}$$

тогда как во втором случае, поскольку $Q'_{PP'} < 0$, (15.7) приводит к

$$\left(\frac{d\mathbf{A}}{d\xi}\right)_P < 0. \tag{15.13}$$

В частном случае возмущения из состояния P при постоянных x и y уравнению (15.13) можно придать форму

$$\left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \xi}\right)_{x,\,y,\,P} < 0. \tag{15.14}$$

Эти условия устойчивости по отношению к односторонним возмущениям можно также выразить через термодинамические потенциалы U, H, F, G. Например, используя U, из (4.30) и (15.12) получим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{V,\,S,\,P} > 0. \tag{15.15}$$

Если U зависит только от ξ, что справедливо при постоянных V и S, условие (15.15) означает, что если P является состоянием устойчивого равновесия, функция U при возмущении возрастает (рис. 15.1).

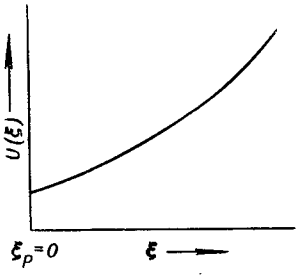


Рис. 15.1.

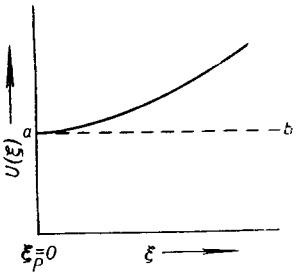


Рис. 15.2.

Смысл уравнения (15.14) можно установить таким же способом. В этом случае

$$\mathbf{A}_P = 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \xi}\right)_{x,\,y,\,P} < 0,$$

что, в связи с (4.30), приводит к

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{V,\,S,P} = 0; \qquad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \xi^2}\right)_{V,\,S,\,P} > 0, \tag{15.16}$$

т. е. термодинамический потенциал имеет горизонтальную касательную в точке P (рис. 15.2). В этом случае U также возрастает при возмущении, если P является состоянием устойчивого равновесия системы.

§ 4. УСТОЙЧИВОСТЬ ФАЗ

Применим рассмотренный выше способ рассуждения к проблеме устойчивости фаз. Прежде всего необходимо ясно установить природу обсуждаемого здесь типа возмущения. *Невозмущенная* равновесная система состоит только из *одной фазы; возмущение* же приводит к появлению в системе небольшого количества *новой фазы*, при этом система в основном по-прежнему состоит из имевшейся первоначально фазы.

Необходимо также ясно представлять себе *природу этой новой фазы*. Ее интенсивные свойства (парциальный мольный объем, состав и т. д.) могут отличаться от свойств исходной фазы либо на бесконечно малую, либо на конечную величину.

Можно рассмотреть следующие возникающие при этом возможности:

а) исходная фаза *устойчива* по отношению ко всем другим фазам, независимо от того, отличаются ли они от нее по своим свойствам на бесконечно малую или на конечную величину;

б) исходная фаза *устойчива* по отношению ко всем бесконечно мало отличающимся от нее фазам, но имеется по крайней мере одна фаза, по отношению к которой она неустойчива;

в) исходная фаза *неустойчива* по отношению к фазам, бесконечно мало отличающимся от нее.

В первом случае фазу называют *устойчивой* (*стабильной*), во втором — *метастабильной*, в третьем — *неустойчивой* (*нестабильной*).

Если фаза *неустойчива* по отношению к фазам, бесконечно мало отличающимся от нее, то она исчезает и возникают одна или несколько близких к ней новых фаз. Этот процесс будет продолжаться до тех пор, пока не будет достигнута фаза, устойчивая по отношению к примыкающим к ней фазам. Фактически, в связи с неизбежным наличием в любом веществе молекулярных флюктуаций, небольшие количества фаз, бесконечно мало отличающихся от исходной, будут образовываться непрерывно, и посредством таких флюктуаций система самопроизвольно перейдет в состояние, отличающееся от первоначального. Если фаза неустойчива по отношению к состоянию, которое может быть достигнуто за счет молекулярных флюктуаций, она исчезнет.

При наличии *метастабильных* фаз система неопределенно долго остается в равновесии, и новая фаза в ней не появляется. В то же время, если в систему внести зародыши новой, более устойчивой фазы, происходит переход в эту фазу. Именно так ведут себя, например, переохлажденные жидкости, которые могут неопределенно долго сохранять свое состояние, но сразу же закристаллизовываются при внесении в них кристаллов твердой фазы.

Наконец, фаза, *устойчивая* по отношению ко всем другим фазам, независимо от того, примыкают ли они к ней, т. е. бесконечно мало отличаются от нее, или нет, никогда не может самопроизвольно образовать макроскопические количества новой фазы. Очень часто мы считаем устойчивыми и собственно устойчивые и метастабильные фазы, так как эти фазы обладают некоторыми общими свойствами, отличающими их от неустойчивых фаз.

§ 5. УСЛОВИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ И МЕХАНИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ

Фаза, содержащая один компонент, должна удовлетворять некоторым условиям, чтобы быть устойчивой по отношению к примыкающим к ней фазам. Эти условия можно отыскать, рассмотрев изменение энтропии S при возмущении, в результате которого в однородной системе, находящейся при постоянных U и V, образуется фаза, бесконечно мало отличающаяся от исходной.

Если исходную фазу обозначить одним штрихом, а новую фазу двумя штрихами, то невозмущенная система характеризуется следующими значениями переменных:

$$n_P' = n; \qquad n_P'' = 0, \quad V \text{ и } U.$$

где n — общее число молей рассматриваемого вещества. Для возмущенной системы эти переменные равны

$$n_P' = n - \delta\xi, \qquad n_P'' = \delta\xi, \; V \text{ и } U.$$

Если v и u соответственно мольный объем и мольная энергия системы в исходном состоянии, то аналогичные величины v'' и u'' для вновь образовавшейся фазы отличаются от первоначальных значений лишь на бесконечно малую величину, т. е.

$$v'' = v + \delta'' v; \quad u'' = u + \delta'' u. \tag{15.17}$$

Мольный объем первоначальной фазы в возмущенном состоянии также изменится на небольшую величину $\delta' v$, так как общий объем системы поддерживается постоянным. Общий объем невозмущенной системы определяется соотношением

$$V_P = nv, \tag{15.18}$$

а после возмущения

$$V_{P'} = (n - \delta\xi)(v + \delta' v) + \delta\xi(v + \delta'' v). \tag{15.19}$$

Но

$$V_P = V_{P'}, \tag{15.20}$$

и вследствие этого

$$(n - \delta\xi)\delta' v + \delta\xi\delta'' v = 0. \tag{15.21}$$

Так как

$$U_P = U_{P'}, \tag{15.22}$$

то аналогичная формула

$$(n - \delta\xi)\delta' u + \delta\xi\delta'' u = 0 \tag{15.23}$$

справедлива и для изменений мольной энергии.

Выразим теперь мольную энтропию фазы через u и v. Для невозмущенной системы

$$S_P = ns(u, v). \tag{15.24}$$

Пусть после возмущения мольная энтропия исходной фазы становится равной s'. Тогда, разлагая s' в ряд Тейлора, получим

$$s' = s + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_u \delta' v + \left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_v \delta' u + \frac{1}{2}\left\{\left(\frac{\partial^2 s}{\partial v^2}\right)_u (\delta' v)^2 + 2\frac{\partial^2 s}{\partial v\,\partial u}\delta' v\,\delta' u + \right.$$
$$\left. + \left(\frac{\partial^2 s}{\partial u^2}\right)_v (\delta' u)^2\right\} + \ldots \tag{15.25}$$

Такое же выражение можно записать для новой фазы, появившейся в результате возмущения:

$$s'' = s + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_u \delta'' v + \left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_v \delta'' u + \frac{1}{2}\left\{\left(\frac{\partial^2 s}{\partial v^2}\right)_u (\delta'' v)^2 + \right.$$
$$\left. + 2\frac{\partial^2 s}{\partial v\,\partial u}\delta'' v\,\delta'' u + \left(\frac{\partial^2 s}{\partial u^2}\right)_v (\delta'' u)^2\right\} + \ldots \tag{15.26}$$

Общая энтропия после возмущения равна

$$S_{P'} = (n - \delta\xi)s' + \delta\xi s'', \tag{15.27}$$

откуда можно найти изменение энтропии δS, обусловленное возмущением:

$$\delta S = (n - \delta\xi)s' + \delta\xi s'' - ns. \tag{15.28}$$

Входящие в это уравнение величины s' и s'' определяются (15.25) и (15.26), а (15.21) и (15.23) определяют $\delta' v$ через $\delta'' v$ и $\delta' u$ через $\delta'' u$. Сочетая эти уравнения с (15.28), получим

$$\delta S = \frac{1}{2}\frac{n\delta\xi}{(n - \delta\xi)}\left\{\frac{\partial^2 s}{\partial v^2}(\delta'' v)^2 + 2\frac{\partial^2 s}{\partial v\,\partial u}\delta'' v\,\delta'' u + \frac{\partial^2 s}{\partial u^2}(\delta'' u)^2\right\}. \tag{15.29}$$

Разделив (15.29) на $\delta\xi$ и устремляя $\delta\xi$ к нулю, приходим к уравнению

$$\mathbf{A}_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{U, V, P} = \frac{1}{2}T\left\{\frac{\partial^2 s}{\partial v^2}(\delta'' v)^2 + 2\frac{\partial^2 s}{\partial v\,\partial u}\delta'' v\,\delta'' u + \frac{\partial^2 s}{\partial u^2}(\delta'' u)^2\right\}. \tag{15.30}$$

Если в (15.30) не все вторые производные равны нулю, то из (15.12) следует, что сумма трех членов, стоящих в скобках, должна быть отрицательной независимо от того, какие значения (положительные или отрицательные) мы придадим $\delta'' v$ и $\delta'' u$.

Это возможно только при выполнении условий [1]

$$\frac{\partial^2 s}{\partial u^2} < 0 \tag{15.31}$$

и

$$\frac{\partial^2 s}{\partial v^2}\frac{\partial^2 s}{\partial u^2} > \left(\frac{\partial^2 s}{\partial v\,\partial u}\right)^2. \tag{15.32}$$

В связи с соотношениями (см. (4.49) и (2.8))

$$\left.\begin{aligned} ds &= \frac{du}{T} + \frac{p}{T}dv; \\ \left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_v &= \frac{1}{T}; \qquad \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = c_v, \end{aligned}\right\} \tag{15.33}$$

первое из записанных выше условий приводит к

$$\left(\frac{\partial^2 s}{\partial u^2}\right)_v = \frac{\partial}{\partial u}\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial u}\right)_v = -\frac{1}{T^2 c_v} < 0$$

или

$$\boxed{c_v > 0.} \tag{15.34}$$

Теплоемкость при постоянном объеме всех устойчивых (стабильных и метастабильных) фаз всегда положительна. Это является условием термической устойчивости.

Рассмотрим теперь второе неравенство. Прежде всего отметим, что в соответствии с (15.33)

$$\left(\frac{\partial^2 s}{\partial v^2}\right)_u = \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{p}{T}\right) = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_u - \frac{p}{T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u. \tag{15.35}$$

Для $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_u$ можно записать тождество

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_u = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u, \tag{15.36}$$

кроме того, (2.6) и (2.8) в случае изменения, протекающего в однокомпонентной системе при постоянной энергии, приводят к уравнению

$$0 = (l_T - p)\,dv + c_v dT$$

или (см. (4. 41))

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u = -\frac{l_T - p}{c_v} = -\frac{1}{c_v}\left\{T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right\}. \tag{15.37}$$

Подставляя (15.36) и (15.37) в (15.35), получим

$$\left(\frac{\partial^2 s}{\partial v^2}\right)_u = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T - \left\{\frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - \frac{p}{T^2}\right\}^2 \frac{T^2}{c_v}. \tag{15.38}$$

Величина

$$\frac{\partial^2 s}{\partial v\,\partial u} = \frac{\partial}{\partial v}\frac{1}{T} = -\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u \tag{15.39}$$

также определяется (15.37).

---

[1] **W. L. Ferrar. Algebra.** (Oxford. 1941), гл. XI, стр. 135—143.

Теперь можно подставить во второе неравенство (15.32) значения входящих в него производных. Получим

$$-\frac{1}{T^2c_v}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T-\frac{T^2}{c_v}\left\{\frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v-\frac{p}{T^2}\right\}^2\right]>\frac{1}{c_v^2}\left\{\frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v-\frac{p}{T^2}\right\}^2, \tag{15.40}$$

что сводится к

$$\boxed{-\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T>0.} \tag{15.41}$$

Коэффициент сжимаемости всех устойчивых (стабильных и метастабильных) фаз всегда положителен. Это является условием механической устойчивости.

Неравенства (15.34) и (15.41) определяют необходимые и достаточные условия устойчивости однокомпонентной фазы по отношению ко всем непосредственно примыкающим к ней фазам.

Отметим, что для многокомпонентной фазы эти условия устойчивости являются необходимыми, но недостаточными, поскольку в этом случае требуется рассматривать также устойчивость фазы по отношению к непосредственно примыкающим к ней фазам, отличающимся от нее по составу. Этот вопрос будет обсужден в § 12.

Далее следует упомянуть, что в связи с соотношением (12.5) между теплоемкостями при постоянном объеме и постоянном давлении условия (15.34) и (15.41) означают, что

$$c_p>0, \tag{15.42}$$

т. е. теплоемкость при постоянном давлении также всегда положительна.

До сих пор мы рассматривали только устойчивость фазы по отношению к возмущениям, протекающим при постоянных U и V (т. е. устойчивость изолированной фазы). Аналогичные рассуждения могут быть проведены и при постоянных T и V. В этом случае вместо изменений энтропии при возмущении мы должны рассматривать изменения свободной энергии Гельмгольца F, считая мольную свободную энергию f функцией T и v. При возмущении мольные объемы изменяются на $\delta' v$ и $\delta'' v$, как и в (15.21), но поскольку возмущение изотермично, $\delta' T=\delta'' T=0$. В результате получается формула

$$\mathrm{A}_P=-\left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{T,\,V,\,P}=-\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\right)(\delta'' v)^2, \tag{15.43}$$

аналогичная (15.30) и снова приводящая в связи с (4.29) и (15.12) к условию механической устойчивости

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T>0.$$

В этом случае мы получаем только одно условие устойчивости вместо двух, полученных ранее. Это означает, что мы рассматриваем более ограниченный класс возмущений. Первому случаю соответствовали возмущения, при протекании которых оставалась постоянной *общая энергия* системы, а во втором случае мы наложили ограничение, потребовав постоянства температуры *в каждой точке* системы.

§ 6. УСЛОВИЯ МЕХАНИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ВЫСШЕГО ПОРЯДКА

Допустим, что в некотором состоянии P

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_P = 0. \tag{15.44}$$

В этом случае в разложениях (15.25) и (15.26) уже нельзя ограничиться квадратичными членами. Рассмотрим, для простоты, возмущения, происходящие при постоянных T и V. Вместо (15.43) запишем

$$\mathbf{A}_P = -\left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{T,V,P} = -\frac{1}{2!}\left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\right)_P (\delta'' v)^2 - \frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 f}{\partial v^3}\right)(\delta'' v)^3 - \\ -\frac{1}{4!}\left(\frac{\partial^4 f}{\partial v^4}\right)(\delta'' v)^4. \tag{15.45}$$

Для того чтобы условие $\mathrm{A}_P < 0$ соблюдалось независимо от знака $\delta'' v$, необходимо

$$\left(\frac{\partial^3 f}{\partial v^3}\right)_P = 0; \quad \left(\frac{\partial^4 f}{\partial v^4}\right)_P > 0 \tag{15.46}$$

или, так как $(\partial f / \partial v) = -p$,

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_P = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)_P < 0. \tag{15.47}$$

Соотношения (15.47) являются условиями механической устойчивости высшего порядка, которые, как мы увидим в гл. XVI, выполняются в критической точке.

§ 7. ТРОЙНЫЕ И МНОЖЕСТВЕННЫЕ ТОЧКИ[1]

Различие между стабильными и метастабильными фазами позволяет придать физический смысл точкам пересечения кривых, соответствующих гетерогенным равновесиям.

Рассмотрим сначала испарение жидкости. Сродство этого процесса определяется соотношением

$$\mathbf{A}_1 = \mu^{\text{ж}} - \mu^{\text{г}}, \tag{15.48}$$

и во всех точках кривой давления пара над жидкостью выполняется условие истинного равновесия $\mathbf{A}_1 = 0$, как это схематически изображено на рис. 15.3.

Точно так же для процесса плавления

$$\mathbf{A}_2 = \mu^{\text{т}} - \mu^{\text{ж}}. \tag{15.49}$$

Условие истинного равновесия $\mathbf{A}_2 = 0$ здесь также выполняется во всех точках кривой плавления (см. рис. 15.3).

Если обе кривые пересекаются в точке t, кривая $\mathbf{A}_1 = 0$ распадается на две ветви at и tb. Покажем, что один из этих отрезков соответствует устойчивому равновесию между жидкостью и паром, а другой — состояниям метастабильного равновесия. Если состояние, в котором сосуществуют пар и жидкость, устойчиво, то твердая фаза не может образоваться ни самопроизвольно, ни при внесении зародыша кристаллической фазы. Отсюда сле-

[1] Ср. Дюгем [15], т. IV, стр. 317, и Жуге [30].

дует, что сродство процессов плавления и сублимации твердого тела должно быть положительным. Вдоль кривой $\mathbf{A}_1 = 0$ химические потенциалы жидкой и газообразной фаз равны, так что достаточно рассмотреть сродство процесса плавления $\mathbf{A}_2$. Точки кривой $\mathbf{A}_1 = 0$ только тогда будут соответствовать состояниям устойчивого равновесия, когда

$$\mathbf{A}_2 > 0. \tag{15.50}$$

Найдем область, в которой выполняется это условие. Из (4.48) следует

$$\left(\frac{\partial \mathbf{A}_2}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial \xi_2}\right)_{T,\,p}.$$

Поэтому, если $(\partial V / \partial \xi)_{T,\,p}$ отрицательна, то, двигаясь от кривой $\mathbf{A}_2 = 0$ вверх в направлении, параллельном оси p, мы вступим в область, в которой $\mathbf{A}_2 > 0$, и наоборот, если $(\partial V / \partial \xi)_{T,\,p}$ положительна, чтобы вступить в область, где $\mathbf{A}_2 > 0$, необходимо опуститься ниже кривой $\mathbf{A}_2 = 0$. Однако

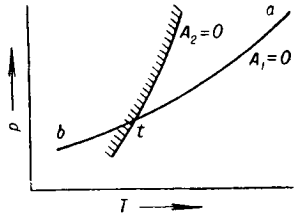


Рис. 15.3.

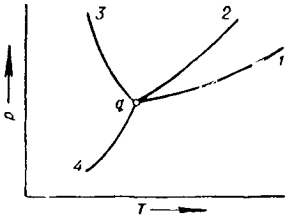


Рис. 15.4. Схематическое изображение четверной точки.

из уравнения Клаузиуса — Клапейрона (14.4) вытекает, что наклон равновесной кривой $\mathbf{A}_2 = 0$ имеет тот же знак, что и $(\partial V / \partial \xi_2)$, так как для процесса плавления $(\partial H / \partial \xi_2)$ положительна. Поэтому независимо от знака $(\partial V / \partial \xi_2)$, условие истинного равновесия выполняется справа от равновесной кривой $\mathbf{A}_2 = 0$. Область, в которой это условие не выполняется, обозначена на рис. 15.3 штриховкой и расположена левее кривой $\mathbf{A}_2 = 0$. Таким образом, только участок at кривой $\mathbf{A}_1 = 0$ соответствует устойчивому равновесию, в то время как участок bt относится к состояниям метастабильного равновесия. На этом участке жидкость и пар, если и не самопроизвольно, то при внесении кристаллического зародыша перейдут в твердое тело.

Это свойство можно распространить на общий случай множественных точек в многокомпонентных системах. В множественной точке система безвариантна и число сосуществующих фаз определяется соотношением

$$\phi = 2 + (c - r').$$

Точка, в которой сосуществуют три фазы, называется тройной точкой; при наличии четырех фаз говорят о четверной точке и т. д.

Четверная точка является точкой пересечения четырех равновесных кривых, каждая из которых соответствует равновесию между тремя фазами. Каждая из этих кривых разделяется на стабильную и метастабильную ветви; стабильные ветви образуют звезду, исходящую из четверной точки (рис. 15.4).

§ 8. УСТОЙЧИВОСТЬ ПО ОТНОШЕНИЮ К ДВУСТОРОННИМ ВОЗМУЩЕНИЯМ

Рассмотрим теперь условия равновесия, при которых возмущения таковы, что $\delta\xi$ может быть и положительным и отрицательным. Для состояния равновесия P (см. (15.11))

$$\mathbf{A}_P = 0, \tag{15.51}$$

поэтому из (15.9) и (15.7) следует

$$\boxed{\left(\frac{d\mathbf{A}}{d\xi}\right)_P < 0.} \tag{15.52}$$

В частном случае возмущений, протекающих при постоянных x и y, это условие принимает вид

$$\boxed{\left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \xi}\right)_{x,\,y,\,P} < 0.} \tag{15.53}$$

Легко установить связь между этими условиями и термодинамическими потенциалами. Если в качестве физических переменных выбрать T и p, то

$$\left.\begin{aligned} \mathbf{A} &= -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,\,p} = 0; \\ a_{T,\,p} &= -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{T,\,p} < 0. \end{aligned}\right\} \tag{15.54}$$

Эти условия означают, что при постоянных T и p в состоянии P, если оно является устойчивым, G принимает минимальное значение.

Таким же образом при неизменности физических переменных T, V, U, V или S, p условия равновесия определяются следующими парами уравнений:

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{T,\,V} &= 0; \\ a_{T\ V} = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \xi^2}\right)_{T,\,V} &< 0. \end{aligned}\right\} \quad \left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{S,\,V} &= 0; \\ -\left(\frac{\partial^2 U}{\partial \xi^2}\right)_{S,\,V} &< 0. \end{aligned}\right\} \quad \left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{S,\,p} &= 0; \\ -\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \xi^2}\right)_{S,\,p} &< 0. \end{aligned}\right\} \tag{15.55}$$

Устойчивости при постоянных T, V соответствует минимум F, при постоянных S, V — минимум U и при постоянных S, p — минимум H.

Роль химических потенциалов при определении равновесия при постоянных T и p можно установить, заменяя $a_{T,\,p}$ в (15.54) его значением (6.59):

$$a_{T,\,p} = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{T,\,p} = -\sum_i \sum_j \mu_{ij}\nu_i\nu_j =$$

$$= \frac{1}{2}\sum_i \sum_j \mu_{ij} n_i n_j \left(\frac{\nu_i}{n_i} - \frac{\nu_j}{n_j}\right)^2 < 0. \tag{15.56}$$

Для выполнения этого условия достаточно, чтобы μ_{ij} были отрицательными для всех $i \neq j$. Мы уже видели, что это условие всегда выполняется в идеальных системах (см. (7.13)). Это означает, что все устойчивые ($\mathbf{A} = 0$) состояния идеальной системы являются состояниями устойчивого равновесия при постоянных T и p.

§ 9. ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ СОСТОЯНИЯМИ УСТОЙЧИВОГО РАВНОВЕСИЯ ПРИ ПОСТОЯННЫХ (T, p) И ПРИ ПОСТОЯННЫХ (T, V)[1]

Мы уже видели (см. 4.70′), что $a_{T,V}$ и $a_{T,p}$ связаны между собой уравнением

$$a_{T,p} - a_{T,V} = -(v_{T,p})^2 \Big/ \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,\xi}. \tag{15.57}$$

Пусть система находится в состоянии устойчивого химического равновесия. Тогда (15.41) следует

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,\xi} < 0,$$

вследствие чего

$$a_{T,p} - a_{T,V} > 0. \tag{15.58}$$

Но если система находится в состоянии устойчивого равновесия при постоянных T, p, то $a_{T,p}$, согласно (15.54), отрицательна. Поэтому $a_{T,V}$ также отрицательна (и по абсолютному значению больше, чем $a_{T,p}$), и система должна также находиться в состоянии устойчивого равновесия по отношению к изменениям, протекающим при постоянных T, V.

В то же время устойчивость при постоянных T, V еще не обеспечивает устойчивости при постоянных T, p. Во втором случае состояние оказывается устойчивым, если

$$(v_{T,p})^2 < \left| a_{T,V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,\xi} \right|. \tag{15.59}$$

Выполнение этого условия не является обязательным, но, как мы сейчас покажем, оно всегда выполняется для идеального газа.

Для всех идеальных систем (см. (7.15))

$$a_{T,p} = -\frac{RT}{2n} \sum_i \sum_j n_i n_j \left(\frac{\nu_i}{n_i} - \frac{\nu_j}{n_j}\right)^2 < 0, \tag{15.60}$$

что можно упростить до

$$a_{T,p} = -RT\left(\sum_i \frac{\nu_i^2}{n_i} - \frac{\nu^2}{n}\right) < 0. \tag{15.61}$$

Кроме того, для смеси идеальных газов (т. е. при $V = nRT/p$)

$$v_{T,p} = \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \nu \frac{RT}{p} \tag{15.62}$$

и

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,\xi} = -\frac{nRT}{p^2}. \tag{15.63}$$

Подставляя (15.61), (15.62) и (15.63) в (15.57), найдем

$$a_{T,V} = -RT \sum_i \frac{\nu_i^2}{n_i}, \tag{15.64}$$

что упрощает (15.59) до

$$\sum_i \frac{\nu_i^2}{n_i} - \frac{\nu^2}{n} > 0. \tag{15.65}$$

[1] G. Homés. Bull. Ac. Roy. Belg. (Cl. Sc), **11**, 724 (1925).

Из (15.61) следует, что в идеальной системе это условие всегда выполнено. Поэтому в смеси идеальных газов равновесное состояние, устойчивое по отношению к изменениям, возможным при постоянных T, V, является в то же время устойчивым и при постоянных T, p.

§ 10. УСТОЙЧИВОСТЬ ПО ОТНОШЕНИЮ К АДИАБАТИЧЕСКИМ ВОЗМУЩЕНИЯМ

В качестве примера применения наиболее общего условия устойчивости (15.52) рассмотрим адиабатические возмущения при постоянном давлении. Согласно (2.13)

$$dQ = C_{p,\xi}dT + h_{T,p}d\xi = 0,$$

откуда следует

$$\frac{dT}{d\xi} = -\frac{h_{T,p}}{C_{p,\xi}}. \tag{15.66}$$

Для превращений такого рода условие устойчивости (15.52) можно поэтому переписать в виде (см. (15.3))

$$\left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \xi}\right)_{T,p} + \left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial T}\right)_{p,\xi}\frac{dT}{d\xi} < 0. \tag{15.67}$$

Вместе с (4.59), (4.8), (15.66) и (15.51) это приводит к

$$a_{T,p} - \frac{h_{T,p}^2}{TC_{p,\xi}} < 0. \tag{15.68}$$

Если система находится в устойчивом термическом равновесии (C_p положительна) и устойчива по отношению к изменениям, протекающим при постоянных T, p ($a_{T,p}$ отрицательна), то она устойчива также и по отношению к адиабатическим возмущениям при постоянном давлении.

§ 11. УСЛОВИЯ УСТОЙЧИВОСТИ ВЫСШЕГО ПОРЯДКА

До сих пор мы рассматривали устойчивость только в двух случаях, в которых $\mathbf{A}_P \neq 0$ или $\mathbf{A}_P = 0$, но $(d\mathbf{A}/d\xi)_P \neq 0$. Может, однако, оказаться, что в состоянии P все производные от $\mathbf{A}$ по ξ вплоть до $(n-2)$-й равны нулю. В этом случае некомпенсированная теплота согласно (15.5) равна

$$Q'_{PP'} = \frac{1}{n!}\left(\frac{d^{(n-1)}\mathbf{A}}{d\xi^{(n-1)}}\right)_P (\delta\xi)^n. \tag{15.69}$$

Здесь необходимо различать два случая. *Если n нечетно*, то критерий устойчивости может выполняться только для односторонних возмущений, так как $(\delta\xi)^n$ меняет знак вместе с $(\delta\xi)$. Фаза будет устойчива по отношению к односторонним возмущениям ($\delta\xi > 0$), если

$$\left(\frac{d^{(n-1)}\mathbf{A}}{d\xi^{(n-1)}}\right)_P < 0, \tag{15.70}$$

но окажется неустойчивой по отношению к двусторонним возмущениям. *Если n четно*, условием устойчивости по отношению как к односторонним, так и к двусторонним возмущениям является

$$\left(\frac{d^{(n-1)}\mathbf{A}}{d\xi^{(n-1)}}\right)_P < 0. \tag{15.71}$$

В качестве примера этих условий устойчивости высшего порядка можно назвать переходы порядок — беспорядок в эквимолекулярном сплаве золота и меди. Сродство процесса превращения определяется приближенным уравнением (см. (19.55))

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} w\varepsilon - \frac{\mathrm{k}T}{2} \ln \frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon}, \tag{15.72}$$

где ε — параметр, характеризующий дальний порядок и играющий роль, аналогичную ξ. Как мы увидим далее (см. стр. 293), в точке Кюри

$$\varepsilon = 0 \quad \text{и} \quad T = w/2\mathrm{k}. \tag{15.73}$$

Легко убедиться, что в этой точке

$$\mathbf{A} = 0; \quad \left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \varepsilon}\right)_{T,p} = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial \varepsilon^2}\right)_{T,p} = 0; \quad \left(\frac{\partial^3 \mathbf{A}}{\partial \varepsilon^3}\right)_{T,p} = -2\mathrm{k}T < 0. \tag{15.74}$$

Точка Кюри, таким образом, соответствует равновесному состоянию, которое устойчиво по отношению к изменениям ξ (или ε) при постоянных T, p.

§ 12. УСТОЙЧИВОСТЬ ПО ОТНОШЕНИЮ К ДИФФУЗИИ В ДВОЙНОЙ СИСТЕМЕ

Результаты предыдущих параграфов можно применить к возмущению, сводящемуся к появлению неоднородности по составу в первоначально однородной двойной системе. Устойчивость по отношению к возмущениям такого рода будем называть *устойчивостью по отношению к диффузии.*

Рассмотрим однородную систему P, характеризуемую переменными T, p и мольной долей x_A, и выделим в ней два элемента объема a и b. Степень полноты изменения ξ соответствует здесь процессу перехода одного моля A из a в b и одновременному переходу произвольного числа (ν) молей компонента B из b в a. Тогда (см. гл. I, § 7).

$$\frac{dn_A^a}{-1} = \frac{dn_A^b}{+1} = \frac{dn_B^a}{+\nu} = \frac{dn_B^b}{-\nu} = d\xi, \tag{15.75}$$

и сродство процесса определяется выражением

$$\mathbf{A} = (\mu_A^a - \mu_A^b) + \nu(\mu_B^b - \mu_B^a). \tag{15.76}$$

Так как система находится в состоянии равновесия, то $\mathbf{A}_P = 0$ и значения химических потенциалов не зависят от способа выбора элементов объема a и b. При постоянных T и p

$$\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \xi} = \left(\frac{\partial \mu_A^a}{\partial x_A^a} - \nu \frac{\partial \mu_B^a}{\partial x_A^a}\right)\frac{\partial x_A^a}{\partial \xi} - \left(\frac{\partial \mu_A^b}{\partial x_A^b} - \nu \frac{\partial \mu_B^b}{\partial x_A^b}\right)\frac{\partial x_A^b}{\partial \xi} \tag{15.77}$$

Кроме того,

$$\left.\begin{aligned} x_A^a &= \frac{n_A^a}{n_A^a + n_B^a} = \frac{n_A^a(0) - \xi}{n_A^a(0) + n_B^a(0) + (\nu - 1)\xi}; \\ x_A^b &= \frac{n_A^b(0) + \xi}{n_A^b(0) + n_B^b(0) - (\nu - 1)\xi}, \end{aligned}\right\} \tag{15.78}$$

так что

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial x_A^a}{\partial \xi} &= -\frac{1}{n^a}[1 + (\nu - 1)x_A^a]; \\ \frac{\partial x_A^b}{\partial \xi} &= \frac{1}{n^b}[1 + (\nu - 1)x_A^b]. \end{aligned}\right\} \tag{15.79}$$

Частные производные химических потенциалов в (15.77) можно заменить их значениями, выраженными через соответствующие производные средних мольных свободных энергий Гиббса g (см. (6.49) и (6.50)), что приводит к

$$\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \xi} = -\frac{\partial^2 g^a}{\partial (x_A^a)^2}\frac{[1 + (\nu - 1)x_A^a]^2}{n^a} - \frac{\partial^2 g^b}{\partial (x_A^b)^2}\frac{[1 + (\nu - 1)x_A^b]^2}{n^b} \tag{15.80}$$

Так как система P однородна, индексы a и b можно опустить и записать условие устойчивости в виде

$$\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \xi} = -2\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_A^2}\right)_P \frac{[1 + (\nu - 1)x_A]^2}{n} < 0. \tag{15.81}$$

Таким образом, для всех устойчивых систем

$$\frac{\partial^2 g}{\partial x_A^2} > 0, \tag{15.82}$$

что и является искомым условием устойчивости по отношению к диффузии. Отметим, что это условие обеспечивает устойчивость по отношению к любому процессу диффузии, так как число ν в уравнении (15.75) можно выбрать совершенно произвольно.

В связи с (6.49) и (6.50) условие (15.82) эквивалентно

$$\frac{\partial \mu_B}{\partial x_B} > 0 \quad \text{или} \quad \frac{\partial \mu_B}{\partial x_A} < 0. \tag{15.83}$$

В следующей главе мы покажем, что в критической точке кривой растворимости в двойной системе

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_A^2}\right)_c = 0, \qquad \left(\frac{\partial^3 g}{\partial x_A^3}\right)_c = 0 \tag{15.84}$$

и, в соответствии с (15.80),

$$\left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \xi}\right)_c = 0. \tag{15.85}$$

Поэтому при отыскании условий устойчивости в критической точке необходимо использовать производные $\mathbf{A}$ по ξ более высокого порядка. Принимая во внимание первое из условий (15.84), получим

$$\frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial \xi^2} = \left[\frac{\partial^2 \mu_A^a}{\partial (x_A^a)^2} - \nu \frac{\partial^2 \mu_B^a}{\partial (x_A^a)^2}\right]\left(\frac{\partial x_A^a}{\partial \xi}\right)^2 -$$

$$- \left[\frac{\partial^2 \mu_A^b}{\partial (x_A^b)^2} - \nu \frac{\partial^2 \mu_B^b}{\partial (x_A^b)^2}\right]\left(\frac{\partial x_A^b}{\partial \xi}\right)^2 =$$

$$= \frac{\partial^3 g^a}{\partial (x_A^a)^3} \frac{[1+(\nu-1)x_A^a]^3}{(n^a)^2} - \frac{\partial^3 g^b}{\partial (x_A^b)^3} \frac{[1+(\nu-1)x_A^b]^3}{(n^b)^2}. \tag{15.86}$$

Но в связи со вторым условием (15.84) в критической точке

$$\left(\frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial \xi^2}\right)_c = 0. \tag{15.87}$$

Необходимо поэтому исследовать следующую производную:

$$\frac{\partial^3 \mathbf{A}}{\partial \xi^3} = -\frac{\partial^4 g^a}{\partial (x_A^a)^4} \frac{[1+(\nu-1)x_A^a]^4}{(n^a)^3} - \frac{\partial^4 g^b}{\partial (x_A^b)^4} \frac{[1+(\nu-1)x_A^b]^4}{(n^b)^3}. \tag{15.88}$$

Условие устойчивости $(\partial^3 \mathbf{A} / \partial \xi^3)_c < 0$ теперь немедленно приводит к

$$\left(\frac{\partial^4 g}{\partial x_A^4}\right)_c > 0, \tag{15.89}$$

что и является условием устойчивости в критической точке.

§ 13. ОДНОВРЕМЕННО ПРОТЕКАЮЩИЕ РЕАКЦИИ[1]

Способ рассмотрения, развитый в предыдущих параграфах, можно непосредственно распространить на системы, в которых могут одновременно протекать r реакций. Охарактеризуем эти реакции параметрами $\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_r$ и рассмотрим сразу случай двусторонних возмущений, т. е. будем считать, что каждая из величин $\delta\xi_1, \delta\xi_2, \ldots, \delta\xi_r$ может быть как положительной, так и отрицательной. Тогда в любом равновесном состоянии (см. (3.36))

$$\mathbf{A}_{1,P} = 0; \quad \mathbf{A}_{2,P} = 0; \ldots; \mathbf{A}_{r,P} = 0. \tag{15.90}$$

Рассмотрим возмущения, при которых переменные x и y остаются постоянными. Тогда ход данного возмущения можно выразить, считая $\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_r$ функциями параметра τ, т. е.

$$\xi_1 = \xi_1(\tau), \ldots, \xi_r = \xi_r(\tau).$$

[1] Конец этой главы потребуется лишь в гл. XVI, § 11—13 и при первом чтении может быть опущен.

Во время возмущения этот параметр изменяется от τ_P до $\tau_{P'}$. Тогда, если разность $\tau_{P'} - \tau_P$ достаточно мала, можно записать

$$\xi_\rho = \xi_{\rho, P} + \left(\frac{d\xi_\rho}{d\tau}\right)_P (\tau - \tau_P).$$

Аналогично, поскольку $\mathbf{A}_{\rho, P} = 0$, для сродства можно записать (ср. 4.72))

$$\mathbf{A}_\rho = \sum_{\rho'} \left(\frac{\partial \mathbf{A}_\rho}{\partial \xi_{\rho'}}\right)_P \left(\frac{\partial \xi_{\rho'}}{\partial \tau}\right)_P (\tau - \tau_P).$$

Некомпенсированная теплота изменения равна

$$Q'_{PP'} = \sum_\rho \int_{\tau_P}^{\tau_{P'}} \mathbf{A}_\rho \frac{d\xi_\rho}{d\tau} d\tau,$$

отсюда, пренебрегая членами высших порядков, получим

$$Q'_{PP'} = \sum_\rho \sum_{\rho'} \left(\frac{\partial \mathbf{A}_\rho}{\partial \xi_{\rho'}}\right)_P \left(\frac{d\xi_{\rho'}}{d\tau}\right)_P \left(\frac{d\xi_\rho}{d\tau}\right)_P \int_{\tau_P}^{\tau_{P'}} (\tau - \tau_P) d\tau =$$

$$= \sum_\rho \sum_{\rho'} \left(\frac{\partial \mathbf{A}_\rho}{\partial \xi_{\rho'}}\right)_P \left(\frac{d\xi_{\rho'}}{d\tau}\right)_P \left(\frac{d\xi_\rho}{d\tau}\right)_P \frac{(\tau_{P'} - \tau_P)^2}{2}.$$

Разность $\delta\xi_\rho$ равна

$$\delta\xi_\rho = \xi_{\rho, P'} - \xi_{\rho, P} = \left(\frac{d\xi_\rho}{d\tau}\right)_P (\tau_{P'} - \tau_P),$$

и уравнение для некомпенсированной теплоты можно упростить:

$$Q'_{PP'} = \frac{1}{2} \sum_\rho \sum_{\rho'} \left(\frac{\partial \mathbf{A}_\rho}{\partial \xi_{\rho'}}\right)_{x, y, P} \delta\xi_\rho \, \delta\xi_{\rho'}. \tag{15.91}$$

Таким образом, условие устойчивости приводит к неравенству

$$\sum_\rho \sum_{\rho'} \left(\frac{\partial \mathbf{A}_\rho}{\partial \xi_{\rho'}}\right)_{x, y, P} \delta\xi_\rho \, \delta\xi_{\rho'} < 0. \tag{15.92}$$

Условия, при которых эта квадратичная форма отрицательна, хорошо известны [1].

Этими условиями являются:

1) $$\left(\frac{\partial \mathbf{A}_1}{\partial \xi_1}\right)_P < 0, \ \ldots, \ \left(\frac{\partial \mathbf{A}_r}{\partial \xi_r}\right)_P < 0; \tag{15.93}$$

2) нечетные миноры, построенные на главной диагонали определителя $(\partial \mathbf{A}_\rho / \partial \xi_{\rho'})$, должны быть отрицательны или равны нулю;

3) четные миноры, например,

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial \mathbf{A}_1}{\partial \xi_1} & \frac{\partial \mathbf{A}_1}{\partial \xi_2} \\ \frac{\partial \mathbf{A}_2}{\partial \xi_1} & \frac{\partial \mathbf{A}_2}{\partial \xi_2} \end{vmatrix}, \qquad \begin{vmatrix} \frac{\partial \mathbf{A}_1}{\partial \xi_1} & \frac{\partial \mathbf{A}_1}{\partial \xi_3} \\ \frac{\partial \mathbf{A}_3}{\partial \xi_1} & \frac{\partial \mathbf{A}_3}{\partial \xi_3} \end{vmatrix}$$

должны быть положительны или равны нулю.

[1] См. Fettar, цит. выше, стр. 210.

Так, для двух реакций условия равновесия принимают вид

$$\left.\begin{array}{ll} \mathbf{A}_{1,P}=0, & A_{2,P}=0; \quad (а)\\ \left(\dfrac{\partial \mathbf{A}_1}{\partial \xi_1}\right)_P<0, & \left(\dfrac{\partial \mathbf{A}_2}{\partial \xi_2}\right)_P<0; \quad (б)\\ \left(\dfrac{\partial \mathbf{A}_1}{\partial \xi_1}\right)_P\left(\dfrac{\partial \mathbf{A}_2}{\partial \xi_2}\right)_P-\left(\dfrac{\partial \mathbf{A}_1}{\partial \xi_2}\right)_P\left(\dfrac{\partial \mathbf{A}_2}{\partial \xi_1}\right)_P\geqslant 0. \quad (в) \end{array}\right\} \tag{15.94}$$

Как мы уже убедились (см. (4.52)),

$$\left(\frac{\partial \mathbf{A}_\rho}{\partial \xi_{\rho'}}\right)_{x,y}=\left(\frac{\partial \mathbf{A}_{\rho'}}{\partial \xi_\rho}\right)_{x,y}. \tag{15.95}$$

Связь этих производных с термодинамическими потенциалами была установлена в § 8.

Если в качестве физических переменных выбрать T и p, условия устойчивости принимают вид

$$\left.\begin{array}{ll} \left(\dfrac{\partial G}{\partial \xi_1}\right)_{T,p}=0, & \left(\dfrac{\partial G}{\partial \xi_2}\right)_{T,p}=0; \quad (а)\\ \left(\dfrac{\partial^2 G}{\partial \xi_1^2}\right)_{T,p}>0, & \left(\dfrac{\partial^2 G}{\partial \xi_2^2}\right)_{T,p}>0; \quad (б)\\ \left(\dfrac{\partial^2 G}{\partial \xi_1^2}\right)_{T,p}\left(\dfrac{\partial^2 G}{\partial \xi_2^2}\right)_{T,p}-\left(\dfrac{\partial^2 G}{\partial \xi_1 \partial \xi_2}\right)_{T,p}\left(\dfrac{\partial^2 G}{\partial \xi_2 \partial \xi_1}\right)_{T,p}\geqslant 0. \quad (в) \end{array}\right\} \tag{15.96}$$

Эти условия снова означают, что при постоянных T и p термодинамический потенциал G минимален в состоянии P. Мы уже видели (см. (7.18), (7.19)), что условия ($б$) и ($в$) всегда выполняются в идеальной системе, поэтому равновесия в идеальных системах всегда устойчивы.

§ 14. УСТОЙЧИВОСТЬ ПО ОТНОШЕНИЮ К ДИФФУЗИИ В C-КОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ

Возвратимся к рассмотренному в § 12 вопросу об устойчивости по отношению к диффузии, но исследуем теперь случай системы, состоящей из произвольного числа компонентов. Для достижения наибольшей симметрии введем переменные реакций $\xi_1, \ldots, \xi_c$ в количестве, равном числу компонентов. Каждая степень полноты изменения ξ_i соответствует переходу компонента i из элемента объема a в элемент объема b.

Условия равновесия (15.90) теперь примут простой вид

$$\mathbf{A}_{i,P}=\mu_i^a-\mu_i^b=0 \qquad (i=1,\ldots,c). \tag{15.97}$$

Это означает, что в невозмущенной системе P химический потенциал каждого компонента имеет одно и то же значение, независимо от способа выбора элементов объема a и b.

Химические потенциалы μ_i^a и μ_i^b можно выразить как функции T, p и чисел молей различных компонентов. Как видно из (15.75),

$\mu_i^a(T, p, n_1^a, \ldots, n_c^a)$ зависит от ξ_j только через n_j^a, а μ_i^b через n_j^b. Поэтому

$$\left(\frac{\partial \mathbf{A}_i}{\partial \xi_j}\right)_{T,\,p,\,P} = \frac{\partial \mu_i^a}{\partial \xi_j} - \frac{\partial \mu_i^b}{\partial \xi_j} = \frac{\partial \mu_i^a}{\partial n_j^a}\frac{\partial n_j^a}{\partial \xi_j} - \frac{\partial \mu_i^b}{\partial n_j^b}\frac{\partial n_j^b}{\partial \xi_j}. \tag{15.98}$$

Положив для простоты $\nu = 1$, из (15.75) получим

$$\frac{\partial n_j^a}{\partial \xi_j} = -1; \qquad \frac{\partial n_j^b}{\partial \xi_j} = +1. \tag{15.99}$$

Используя обозначение (6.53)

$$\mu_{ij} = \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} = \frac{\partial \mu_j}{\partial n_i},$$

уравнению (15.98) можно придать вид

$$\left(\frac{\partial \mathbf{A}_i}{\partial \xi_j}\right)_{T,\,p,\,P} = -\mu_{ij}^a - \mu_{ij}^b. \tag{15.99'}$$

Поскольку система P однородна, значение μ_{ij} не зависит от выбора элемента объема, и (15.99′) переходит в

$$\left(\frac{\partial \mathbf{A}_i}{\partial \xi_j}\right)_{T,\,p,\,P} = -2\mu_{ij}. \tag{15.100}$$

Условие устойчивости состояния равновесия (15.92) можно теперь переписать в виде

$$\sum_i \sum_j \mu_{ij}\,\delta\xi_i\,\delta\xi_j > 0. \tag{15.101}$$

Для выполнения этого неравенства необходимо и достаточно, чтобы μ_{11}, $\mu_{22}, \ldots, \mu_{cc}$ были положительны, а все другие миноры, как четные, так и нечетные, построенные на главной диагонали определителя μ_{ij}, были положительны или равны нулю.

В случае *двойной системы* этими условиями являются

$$\mu_{11} > 0; \qquad \mu_{22} > 0; \qquad \begin{vmatrix} \mu_{11} & \mu_{21} \\ \mu_{12} & \mu_{22} \end{vmatrix} \geqslant 0. \tag{15.102}$$

Но мы уже видели (см. 6.26 и 6.41), что

и

$$\left.\begin{aligned} \mu_{12} &= \mu_{21}; \\ n_1\mu_{11} + n_2\mu_{12} &= 0; \\ n_1\mu_{12} + n_2\mu_{22} &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{15.103}$$

Из двух последних уравнений следует, что определитель в (15.102) всегда равен нулю, так что в (15.102) необходимо принимать во внимание только два первых неравенства. Далее, исключая $\mu_{12} = \mu_{21}$ из (15.103), найдем

$$n_2^2\,\mu_{22} = n_1^2\,\mu_{11}, \tag{15.104}$$

вследствие чего первые два неравенства в (15.102) эквивалентны. Поэтому можно ограничиться одним из них.

Отметим, что это условие означает также, что

$$\mu_{12} = \mu_{21} < 0. \tag{15.105}$$

Эти условия совпадают с полученными нами в § 12 (ср. (15.83)).

В случае *тройной системы* условиями устойчивости являются

$$\mu_{11} > 0; \quad \mu_{22} > 0; \quad \mu_{33} > 0; \tag{15.106}$$

$$\begin{vmatrix} \mu_{11} & \mu_{12} \\ \mu_{21} & \mu_{22} \end{vmatrix} \geqslant 0; \quad \begin{vmatrix} \mu_{11} & \mu_{31} \\ \mu_{13} & \mu_{33} \end{vmatrix} \geqslant 0; \quad \begin{vmatrix} \mu_{22} & \mu_{32} \\ \mu_{23} & \mu_{33} \end{vmatrix} \geqslant 0; \tag{15.107}$$

$$\begin{vmatrix} \mu_{11} & \mu_{21} & \mu_{31} \\ \mu_{12} & \mu_{22} & \mu_{32} \\ \mu_{13} & \mu_{23} & \mu_{33} \end{vmatrix} \geqslant 0. \tag{15.108}$$

И здесь в связи с (6.41) определитель (15.108) должен быть равен нулю, и условия сводятся к (15.106) и (15.107).

Условия (15.101) необходимы и достаточны для того, чтобы система была устойчивой по отношению к диффузии. Однако *достаточные* условия можно выразить в значительно более простой форме.

Поступая так же, как в гл. VI, § 5, найдем, что (ср. (6.59))

$$\sum_i \sum_j \mu_{ij}\, \delta\xi_i\, \delta\xi_j = -\frac{1}{2} \sum_i \sum_j \mu_{ij} \left(\frac{\delta\xi_i}{n_i} - \frac{\delta\xi_j}{n_j} \right)^2 n_i n_j. \tag{15.109}$$

Тогда условие устойчивости (15.101) можно переписать в виде

$$\sum_i \sum_j \mu_{ij} \left(\frac{\delta\xi_i}{n_i} - \frac{\delta\xi_j}{n_j} \right)^2 n_i n_j < 0. \tag{15.110}$$

Это неравенство удовлетворяется при очень простом условии

$$\mu_{ij} < 0, \quad i \neq j. \tag{15.111}$$

На примере тройной системы убедимся в том, что, если удовлетворены неравенства (15.111), то удовлетворены также и неравенства (15.106), (15.107) и (15.108). Уравнения (6.42) в этом случае имеют вид

$$\left.\begin{aligned} n_1\mu_{11} + n_2\mu_{12} + n_3\mu_{13} &= 0; \\ n_1\mu_{21} + n_2\mu_{22} + n_3\mu_{23} &= 0; \\ n_1\mu_{31} + n_2\mu_{32} + n_3\mu_{33} &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{15.112}$$

Если, в соответствии с (15.111), все μ_{12}, μ_{21}, μ_{13}, ... отрицательны, то, чтобы удовлетворялись эти уравнения, μ_{11}, μ_{22}, μ_{33} должны быть положительны. Это и есть условия (15.106).

Первый определитель в (15.107), равный

$$\mu_{11}\mu_{22} - \mu_{12}^2,$$

при соблюдении условий (15.111) всегда положителен [1]. Это же справедливо и для двух других определителей в (15.107). Наконец, на основании (15.112) равен нулю определитель (15.108).

Мы показали, что достаточные условия (15.111) обеспечивают выполнение условий (15.106)—(15.108). Обратное, однако, неверно, и (15.111) являются поэтому более жесткими условиями, чем набор условий (15.106)—

[1] Чтобы убедиться в этом, достаточно перемножить величины $n_1\mu_{11}$ и $n_2\mu_{22}$, определяемые первыми двумя уравнениями (15. 112). (*Прим. ред.*)

(15.108). Действительно, из $\mu_{11} > 0$, $\mu_{22} > 0$, $\mu_{11}\mu_{22} - \mu_{12}^2 \geqslant 0$ следует не $\mu_{12} < 0$, а лишь $|\mu_{12}| \leqslant \sqrt{\mu_{11}\mu_{22}}$.

Достаточные условия (15.111) всегда выполняются для идеальной системы (см. (7.13)). *Идеальная система поэтому всегда устойчива по отношению к диффузии.*

Покажем теперь, что три неравенства (15.107) эквивалентны, вследствие чего достаточно рассматривать одно из них. Покажем также, что только два из трех условий (15.106) являются независимыми.

Примем во внимание тождества

$$\mu_{ij} = \mu_{ji} \text{ для всех } i \text{ и } j \tag{15.113}$$

и следствия уравнений Гиббса — Дюгема (15.112)

$$\left.\begin{aligned} \mu_{23} &= -\frac{n_1}{n_3}\mu_{21} - \frac{n_2}{n_3}\mu_{22}; \\ \mu_{33} &= \frac{n_1^2}{n_3^2}\mu_{11} + 2\frac{n_1 n_2}{n_3^2}\mu_{12} + \frac{n_2^2}{n_3^2}\mu_{22}. \end{aligned}\right\} \tag{15.114}$$

Заменив в выражении $\mu_{22}\mu_{33} - \mu_{23}\mu_{32}$ величины μ_{23} и μ_{33} их значениями из (15.113) и (15.114), получим

$$\mu_{22}\mu_{33} - \mu_{23}^2 = \frac{n_1^2}{n_3^2}(\mu_{22}\mu_{11} - \mu_{12}^2), \tag{15.115}$$

что свидетельствует об эквивалентности первого и третьего неравенств в (15.107). Таким же способом можно убедиться в эквивалентности первого и второго неравенства.

Далее отметим, что в связи со вторым уравнением (15.114) неравенство $\mu_{33} > 0$ непосредственно следует из $\mu_{11} > 0$, $\mu_{22} > 0$ и $\mu_{11}\mu_{22} - \mu_{12}^2 \geqslant 0$. Поэтому совершенно достаточно рассматривать только три неравенства, два из (15.106) и одно из (15.107), например,

$$\mu_{11} > 0; \qquad \mu_{22} > 0; \qquad \mu_{11}\mu_{22} - \mu_{12}^2 \geqslant 0. \tag{15.116}$$

§ 15. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В УСТОЙЧИВОЙ ФАЗЕ

Покажем теперь, что все истинные химические равновесия ($\mathbf{A} = 0$) в фазе, устойчивой по отношению к диффузии, являются одновременно состояниями устойчивого равновесия при постоянных T, p.

Если фаза устойчива, неравенство (15.101) должно выполняться независимо от значений $\delta\xi_i$ и $\delta\xi_j$. Примем, например, $\delta\xi_i$ равным стехиометрическому коэффициенту компонента i в рассматриваемой реакции, тогда (15.101) примет вид

$$\sum_i \sum_j \nu_i \nu_j \mu_{ij} > 0.$$

Но это как раз и является условием (15.56) устойчивости химического равновесия этой реакции. Отсюда мы заключаем, что если система устойчива по отношению к диффузии, она устойчива и по отношению к нарушениям химического равновесия. Эта теорема установлена Дюгемом и Жуге [1].

[1] P. Duhem. L'équilibre et le mouvement des fluides mélanges, Travaux et Mémoires des Facultés de Lille, vol. IIIв. 1893; [15], т. III, стр. 7, см. также Жуге [30].

Устойчивость химического равновесия можно рассматривать как следствие устойчивости диффузионного равновесия. Вместе с тем устойчивость внутреннего равновесия конденсированной системы приводит к независимым условиям диффузионной устойчивости (см. гл. XIX, § 6).

§ 16. СРАВНЕНИЕ ПРИНЯТОГО СПОСОБА РАССМОТРЕНИЯ СО СПОСОБОМ ГИББСА

Теория термодинамической устойчивости очень многим обязана Гиббсу, который первым понял важность этого вопроса. Метод Гиббса был затем детально рассмотрен Дюгемом[1], разъяснившим некоторые его аспекты.

Обсуждение вопросов устойчивости по Гиббсу и Дюгему основывается на изучении поведения термодинамических потенциалов U, H, F и G. Легко усмотреть связь между их методом и методом, принятым в настоящей работе. Действительно, для изменения, протекающего при постоянных T и p, некомпенсированная теплота, как известно, равна уменьшению свободной энергии G (см. (3.20)). Поэтому анализ некомпенсированной теплоты в ходе возмущения, происходящего при постоянных T и p, сводится по существу к рассмотрению поведения G.

Неудобство метода Гиббса заключается в том, что он позволяет рассматривать устойчивость только по отношению к возмущениям, происходящим при постоянных значениях одной из четырех групп переменных[2] S, V; S, p; T, V или T, p.

В то же время метод, изложенный в этой главе, более продуктивен, так как он основывается на непосредственном вычислении изменения энтропии в ходе возмущения и поэтому позволяет обсуждать устойчивость по отношению к возмущениям любого вида. В качестве примера большей гибкости метода в § 10 была рассмотрена устойчивость по отношению к адиабатическому возмущению.

---

[1] П. Дюгем [16], гл. XVI.

[2] П. Дюгем [15], т. II, стр. 337.

ГЛАВА XVI

УСТОЙЧИВОСТЬ И КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

§ 1. ИЗОТЕРМЫ ЧИСТОГО ВЕЩЕСТВА. ТЕОРЕМА МАКСВЕЛЛА

Рассмотрим семейство изотерм чистого вещества, подобное, например, изображенному на рис. 16.1 для двуокиси углерода[1]. При достаточно высоких температурах каждая изотерма является плавной кривой, но при низких температурах изотерма распадается на три участка. Участок кривой, расположенный в области высоких давлений, соответствует жидкому состоянию; участок, относящийся к низким давлениям,— газообразному состоянию. Эти две части кривой соединены горизонтальной линией, соответствующей наличию в системе двух фаз, жидкой и газообразной.

Изотерма, обозначенная на рисунке цифрой *3*, образует границу между изотермами, соответствующими только одной газовой фазе, и изотермами, имеющими горизонтальный участок, соответствующий равновесию жидкость — газ. На этой изотерме горизонтальный участок выродился в точку перегиба C — это *критическая точка системы.* Она характеризуется условиями, определяющими точку перегиба с горизонтальной касательной:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c} = 0; \qquad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0; \qquad \left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_{T_c} < 0, \tag{16.1}$$

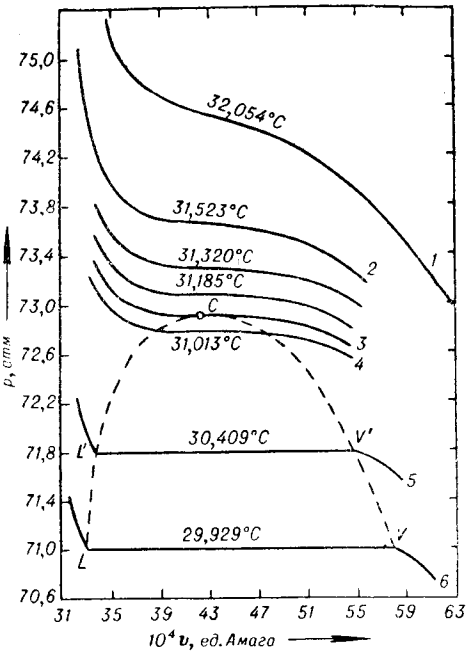
где T_c — критическая температура, т. е. температура, соответствующая изотерме, проходящей через точку C. Третье из этих условий означает, что критическая точка представляет фазу, находящуюся в состоянии устойчивого механического равновесия (см. гл. XV).

Кривая $LL'C$ изображает мольный объем жидкой фазы, находящейся в равновесии с паром при различных температурах, как функцию p. С ростом температуры мольный объем возрастает, а плотность жидкости уменьшается. Подобным же образом кривая $VV'C$ изображает мольный объем газовой фазы, находящейся в равновесии с жидкостью, как функцию p. С ростом температуры мольный объем газовой фазы уменьшается, а плотность возрастает, пока в критической точке мольные объемы газа и жидкости не станут равны друг другу. Вообще критическое состояние характеризуется тем, что *обе сосуществующие фазы* (*в данном случае жидкость и пар*) *идентичны.* Вся кривая $VV'CLL'$ называется *кривой насыщения.*

---

[1] A. Michels, B. Blaisse, C. Michels. Proc. Roy. Soc., **A160**, 367 (1937).

Выше критической точки вещество может находиться в состоянии истинного равновесия только будучи газообразным. Критическая температура является, таким образом, наивысшей температурой, при которой жидкость и пар могут находиться в истинном равновесии друг с другом. Существование критической точки делает возможным переход от одного физического состояния к другому без появления на какой-либо стадии процесса новой фазы. Исходя, например, из газа в состоянии A (рис. 16.2), это можно сделать повышением температуры выше критической при по-



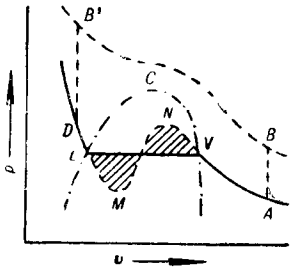


Рис. 16.2.

Рис. 16.1. Изотермы CO_2 вблизи критической точки (1 единица Амага = $= 2{,}24\times10^4$ *см*³/*моль*).

стоянном объеме (AB), сжатием при температуре выше T_c(BB') и, наконец, охлаждением при постоянном объеме $B'D$. Таким образом, мы можем осуществить непрерывный переход из газообразного состояния A в жидкое состояние D.

На непрерывность состояний, вытекающую из существования критической точки, впервые указал Джеймс Томсон. В известном смысле газообразное и жидкое состояние предстают при этом как два различных аспекта одного и того же физического состояния и естественно, что Томсон должен был далее предположить, что участки изотермы AV и LD являются в действительности двумя частями одной непрерывной кривой, например $AVNMLD$. Эта мысль была воспринята и широко развита ван дер Ваальсом и его школой; применимость этой гипотезы будет обсуждена в § 3.

Различные части непрерывной кривой $AVNMLD$ имеют различное физическое значение. Прежде всего видно, что между точками N и M

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0. \tag{16.2}$$

Это означает (см. (15.41)), что такие состояния, возможно, и являющиеся равновесными, неустойчивы и поэтому в действительности нереализуемы.

Участок VN соответствует пересыщенному пару, который может существовать, но метастабилен и самопроизвольно исчезает при введении в

систему ядер конденсации. Аналогично участок ML соответствует перегретой жидкости, которая также является метастабильным состоянием. Точки M и N являются, таким образом, граничными точками между метастабильными и неустойчивыми состояниями системы. Геометрическим местом точек M и N, принадлежащих совокупности изотерм, являются кривые aC и bC (рис. 16.3), характеризуемые уравнением

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0. \tag{16.3}$$

Эти кривые вместе с кривой насыщения LCV делят фазовую диаграмму на области, соответствующие устойчивым, метастабильным и неустойчивым состояниям.

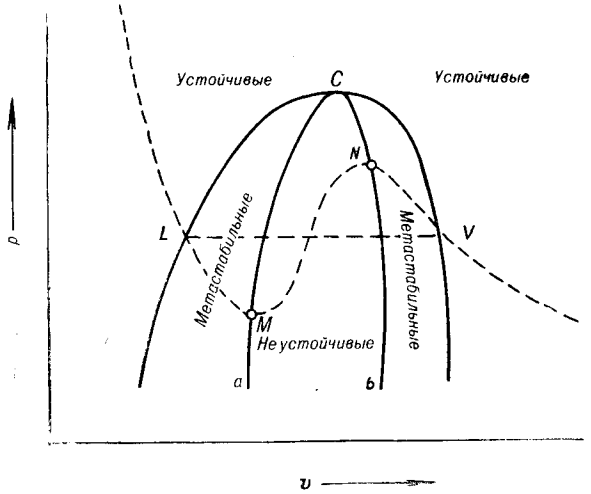


Рис. 16.3. Устойчивые, метастабильные и неустойчивые состояния при испарении чистого вещества.

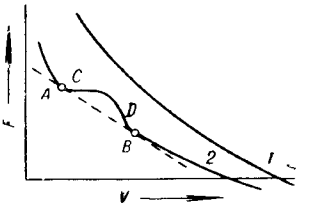


Рис. 16.4. Свободная энергия F как функция V при постоянной T.

Вернемся к рис. 16.2 и рассмотрим жидкость L, находящуюся в истинном равновесии с паром V. Условие равновесия

$$\mu^{ж} = \mu^{г} \tag{16.4}$$

можно записать в интересной форме, найденной Максвеллом. Из (6.28) следует, что при интегрировании по кривой $VNML$

$$\mu^{г} - \mu^{ж} = \int\limits_{VNML} \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T dp = \int\limits_{VNML} v dp; \tag{16.5}$$

и, так как химические потенциалы обеих фаз равны,

$$\boxed{\int\limits_{VNML} v dp = 0.} \tag{16.6}$$

Оба условия равновесия, а именно $p^{г} = p^{ж}$ для механического равновесия и $\mu^{г} = \mu^{ж}$ для фазового равновесия, оказываются выполненными, если заштрихованные площади на рис. 16.2 равны.

§ 2. ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ УСТОЙЧИВОСТИ В ТЕРМИНАХ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ F

Предшествующим выводам, относящимся к критической точке и сосуществованию жидкости и пара, можно придать изящную геометрическую интерпретацию [1].

Согласно (4.29),

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p, \tag{16.7}$$

откуда

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T. \tag{16.8}$$

Условие механической устойчивости $(\partial p / \partial V)_T > 0$, таким образом, означает, что

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T > 0. \tag{16.9}$$

Кривая, изображающая F как функцию V при постоянной температуре, вследствие (16.7) монотонно *падает* и для всех устойчивых состояний вследствие (16.9) обращена *выпуклостью вниз* [2]. Выше критической температуры свободная энергия F изображается кривой, аналогичной линии *1* на рис. 16.4, и система устойчива при любом объеме.

Ниже критической температуры кривая имеет вид кривой *2* [3]. В точках перегиба C и D

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = -\frac{\partial p}{\partial V} = 0. \tag{16.10}$$

Между этими точками кривая обращена выпуклостью вверх и система неустойчива.

На этой кривой, помимо точек C и D, имеются еще две точки A и B, обладающие общей касательной. Покажем, что эти точки соответствуют газообразной и жидкой фазам, находящимся в состоянии истинного равновесия.

В соответствии с (16.7) наличие в A и B общей касательной означает, что давления в обеих фазах одинаковы. Для завершения доказательства необходимо показать, что

$$\mu_A = \mu_B. \tag{16.11}$$

В однокомпонентной системе

$$\mu = \frac{G}{n} = \frac{F}{n} + p\frac{V}{n},$$

откуда

$$\mu_A - \mu_B = \frac{1}{n}(F_A - F_B) + \frac{p}{n}(V_A - V_B). \tag{16.12}$$

Но так как A и B имеют общую касательную, то

$$F_A - F_B = (V_A - V_B)\frac{\partial F}{\partial V} = -(V_A - V_B)p. \tag{16.13}$$

Равенство (16.11) следует из (16.12) и (16.13).

---

[1] Ср. ван дер Ваальс и Констамм [47].

[2] Знак d^2y/dx^2 определяет, является ли кривая $y = y(x)$ выпуклой или вогнутой.

[3] Допущение о существовании и для устойчивых и для неустойчивых состояний одной функции F, обладающей свойствами (16.7) и (16.8), эквивалентно допущению о существовании изотермы $AVNMLD$ (см. рис. 16.2).

§ 3. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ПРОБЛЕМА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

Мы уже видели (гл. XI, § 3), что уравнение состояния ван дер Ваальса можно использовать для приближенного описания изотерм реальных газов и жидкостей. В двухфазной области оно приводит к изотермам, аналогичным изображенным на рис. 16.2 и 16.3 и охватывающим области неустойчивых и метастабильных состояний.

Важно, однако, ясно представлять себе, что проблема фазовых переходов не зависит от существования уравнения состояния, общего для обеих фаз. Такого рода непрерывное уравнение неизвестно, например, для твердого тела и жидкости. Расчет условий сосуществования фаз, основывающийся на использовании общего для них уравнения состояния и применении теоремы Максвелла (16.6), необходимо рассматривать как искусственный прием, который может привести к правильным результатам, но не может быть обоснован при последовательном статистическом рассмотрении [1].

В действительности задача заключается в изучении мольной свободной энергии F/n. В области сосуществования двух фаз F/n является линейной функцией мольного объема, а давление остается постоянным. Термодинамика сама по себе не может ничего сказать ни о существовании таких областей, ни об их числе. Эта задача должна решаться методами статистической механики взаимодействующих систем, которые еще не вполне разработаны. Все же можно отметить, что фазовые переходы непосредственно связаны с числом геометрических измерений системы. Можно показать [2], что в одномерном случае, когда молекулы располагаются вдоль некоторой линии, фазовые переходы невозможны независимо от природы межмолекулярных сил. Термодинамические свойства непрерывно изменяются во всей области изменения температуры и «объема», которым в данном случае является длина фазы.

Общая формулировка условий, определяющих возникновение новой фазы, является важной проблемой теоретической физики, которая не нашла еще своего полного разрешения.

§ 4. КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ИСПАРЕНИИ ДВОЙНЫХ СМЕСЕЙ

Рассмотрим теперь подробно критические явления, происходящие при испарении двойной смеси. В этом случае удобно рассматривать E — p-диаграмму при постоянном составе (рис. 16.5). При наличии одного чистого вещества получается просто кривая AC, оканчивающаяся в критической точке C. Когда речь идет о смеси постоянного состава, необходимо принять во внимание, что одной и той же температуре соответствуют два значения давления, одно из которых соответствует жидкости, а другое пару того же самого состава. Этим двум давлениям соответствуют две точки на рис. 13.6, на котором ордината постоянного состава (например, $x_B FE$) пересекает кривую испарения (G) и кривую конденсации (H). (Разумеется, жидкость и пар в этих состояниях не находятся в равновесии.) При повышении температуры чечевицеобразная область на рис. 13.6 меняет форму и в конце концов сокращается до нуля. Мы получаем кривую $FGKH$ на рис. 16.5, левая ветвь которой от F до K соответствует жидкости, а правая ветвь KH — пару. Точка K является критической точкой, в которой обе фазы

---

[1] Ср. L. van Hove. Physica, **15**, 951 (1949).
[2] L. van Hove. Physica, **16**, 137 (1950).

тождественны. Вблизи K расположены точка M, соответствующая температуре T_m, при которой чечевицеобразная область на рис. 13.6 сокращается до нуля, и также точка L, соответствующая давлению p_m, при котором сокращается до нуля соответствующая область фазовой диаграммы, построенной в координатах $x - t$ (см., например, рис. 13.7 или 21.12). Нужно указать, что в некоторых системах положение точки K может отличаться от изображенного на рис. 16.5: она может находиться не между L и M, но и левее L или ниже M. Установить это, конечно, можно только экспериментом. Критическое давление и критическая температура в случае двой-

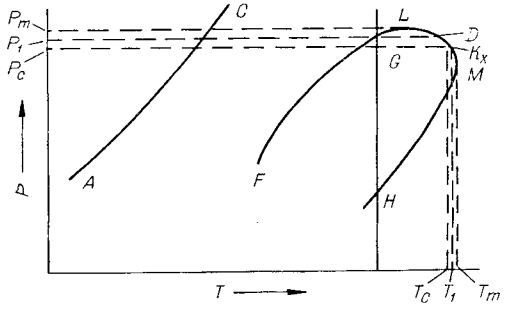


Рис. 16.5. $T - p$-Диаграмма двойной смеси постоянного состава.

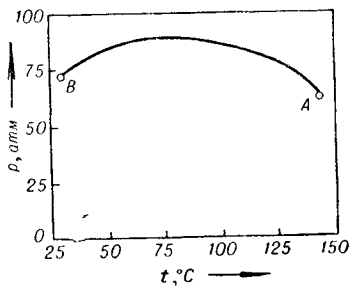


Рис. 16.6. Критическая кривая в системе $CHCl_3 - CO_2$ (Тиммерманс [45], стр. 210). A — критическая точка чистого $CHCl_3$; B — критическая точка чистой CO_2.

ной смеси имеют совершенно иной смысл, чем для чистого вещества. Так, максимальному давлению, при котором могут сосуществовать две фазы, соответствует точка L, а максимальной температурой, при которой возможно сосуществование двух фаз, является температура T_m в точке M. В случае, изображенном на рис. 16.5, *выше* критического давления имеется, следовательно, область давлений $p_c \rightarrow p_m$, в которой система может находиться в конденсированном состоянии, и, аналогично, имеется область температур $T_c \rightarrow T_m$, расположенная *выше* критической температуры, в которой может происходить конденсация. Для чистого вещества эти три точки L, K и M совпадают, но для двойной смеси это не является необходимым.

При рассмотрении рис. 16.5 обнаруживаются еще две интересные особенности. Если повышать температуру системы при постоянном давлении p_1, то первоначально система содержит только жидкость. При пересечении изобары и кривой жидкости в точке G начинается испарение. В общем случае изобара затем пересечет ветвь кривой, соответствующую пáру, и это будет соответствовать моменту полного испарения. Однако в рассматриваемом нами частном случае изобара снова пересекает кривую *жидкости* в точке D, расположенной между L и K. В этой точке имевшийся ранее пар исчезает. Это явление называется *ретроградным испарением.* По ту сторону D система переходит из жидкого состояния в газообразное без разделения на две фазы. Подобным же образом, если сжимать пар при температуре T_1, при пересечении изотермы с кривой пара начинается конденсация. Однако изотерма еще раз пересекает кривую пара между точками M и K, и образовавшаяся было жидкость снова испаряется. Это явление называют *ретроградной конденсацией.*

Геометрическим местом критических точек, соответствующих последовательности смесей различного состава, является *критическая кривая,* изображенная на рис. 16.6.

Помимо диаграммы $T - p$ при постоянном составе, полезно исследовать зависимость мольных объемов обеих фаз от состава при постоянной температуре. Если температура ниже любой из критических температур на критической кривой, диаграмма имеет вид, изображенный на рис. 16.7.

Линия $v_A v_B^{\text{г}}$ соответствует мольным объемам паровой фазы, линия $v_A^{\text{ж}} v_B^{\text{ж}}$ относится к жидкой фазе. Прямые $v_A^{\text{ж}} v_A^{\text{г}}$, $q^{\text{ж}} q^{\text{г}}, \ldots$, соединяющие две фазы, находящиеся в равновесии, были названы ван дер Ваальсом и его школой *бинодалями*.

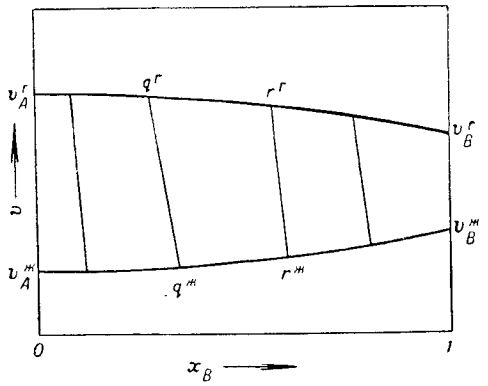


Рис. 16.7. $v - x$-диаграмма двойной смеси ниже критической области ($T =$ const).

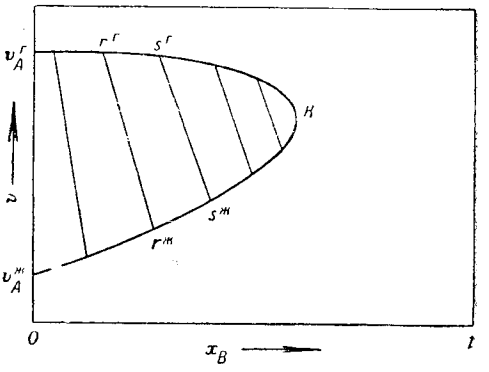


Рис. 16.8. $v - x$-диаграмма двойной смеси в критической области ($T =$ const).

При температуре, лежащей между критическими температурами образующих смесь чистых компонентов, диаграмма $v - x$ приобретает вид, изображенный на рис. 16.8. Бинодали становятся все короче и короче и, наконец, исчезают в критической точке K. Кривая $v_A^{\text{г}} r^{\text{г}} K r^{\text{ж}} v_A^{\text{ж}}$, называемая *кривой насыщения*, будет рассмотрена в § 8.

Нужно отметить, что на рис. 16.7 и 16.8 представлены лишь примеры типичного поведения смесей, и возможны также многие другие формы кривых. Но их подробное обсуждение вышло бы за рамки настоящей работы [1].

§ 5. КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ РАСТВОРЕНИЯ В ДВОЙНЫХ СМЕСЯХ

Помимо критических явлений при испарении, когда жидкая фаза становится тождественной газовой фазе, существуют также критические явления при растворении, при которых тождественными в критической точке становятся две жидкие или две твердые фазы, причем каждая из них является раствором.

Например, *н*-гексан и нитробензол при обычных давлениях смешиваются в любых отношениях при температурах, превышающих 19° С. Ниже этой температуры образуются две фазы, одна из которых обогащена гексаном, другая — нитробензолом. При 10° С мольные доли нитробензола и гексана в одной из фаз равны соответственно 0,18 и 0,82, а в другой — 0,70 и 0,30 (см. рис. 16.9).

В точке C обе жидкие фазы становятся одинаковыми. Эта точка называется *критической точкой растворения*. При изменении общего давления критическая температура и состав критической смеси также изменяются и

[1] См. ван дер Ваальс и Констамм [47]; J. J. Kuenen. Theorie der Verdampfung und Verflüssigung von Gemishen (Leipzig, 1904); см. также Тиммерманс [45], гл. VI.

образуют *критическую кривую растворения*. В качестве примера в таблице[1] на стр. 234 приведены данные о зависимости критической температуры растворения от давления в системе циклогексан — анилин.

Повышение давления повышает критическую температуру растворения и вызывает уменьшение взаимной растворимости веществ. Мы уже видели ранее, что давление оказывает незначительное влияние на термодинамические свойства конденсированных фаз; и в рассматриваемом случае повышение давления на 250 *атм* также изменяет критическую температуру всего лишь на 1,6° С.

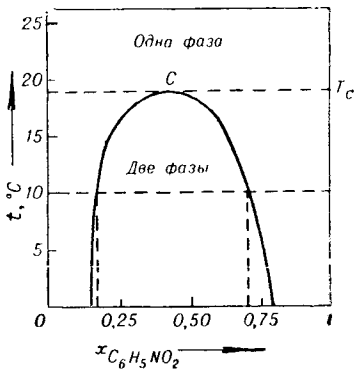


Рис. 16.9. Фазовая диаграмма системы *н*-гексан — нитробензол при атмосферном давлении (по Тиммермансу [45], стр. 292).

В двух приведенных выше примерах критическая температура является наивысшей температурой, при которой возможно сосуществование двух фаз; в таких случаях говорят *о верхней критической температуре растворения*.

Иногда наблюдается и другой тип поведения систем, соответствующий рис. 16.10, на котором изображена фазовая диаграмма системы с *нижней критической температурой растворения*. Ниже этой температуры система всегда образует одну устойчивую фазу. Примерами систем такого рода являются жидкая двуокись углерода — нитробензол[2], диэтиламин — вода и триэтиламин — вода.

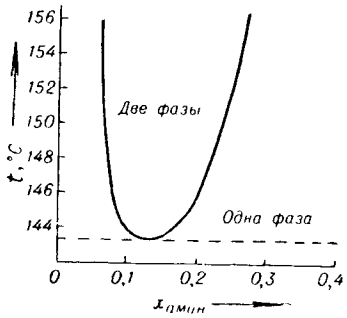


Рис. 16.10. Фазовая диаграмма системы диэтиламин — вода с нижней критической температурой растворения (p = const).

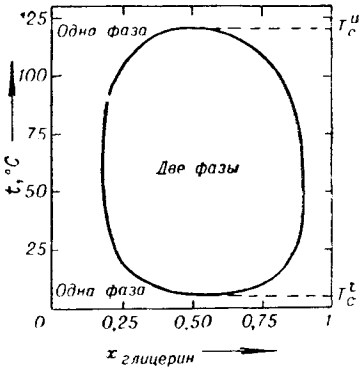


Рис. 16.11. Фазовая диаграмма системы *м*-толуидин—глицерин с верхней и нижней критическими температурами растворения (p = = 1 *атм*) (по Тиммермансу [45], стр. 498).

Наконец, существуют системы, обладающие как верхней, так и нижней критическими температурами растворения. Примером является система *м-толуидин* — глицерин, фазовая диаграмма которой изображена на рис. 16.11.

[1] J. Timmermans, Thesis (Brussels, 1911), p. 75.
[2] См. Тиммерманс [45], стр. 268.

Влияние давления на критическую температуру растворения в системе циклогексан—анилин

p, атм	T_c, °C	p, атм	T_c, °C
1,80	31,0	148,50	31,9
47,85	31,3	199,25	32,3
98,25	31,6	250,05	32,6

В гл. XVIII, § 9—10 мы обсудим термодинамические условия, связанные с наличием верхней или нижней критической температуры растворения, и рассмотрим влияние давления на критическую точку.

§ 6. КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ И УСТОЙЧИВОСТЬ ПО ОТНОШЕНИЮ К ДИФФУЗИИ

При исследовании критических явлений в однокомпонентных системах мы видели, что существенное значение при этом имеет условие механической устойчивости. Критическая точка, в сущности, отделяет области механически устойчивых состояний от метастабильных и неустойчивых областей (см. рис. 16.3).

В двойных системах необходимо, кроме того, принять во внимание условие устойчивости по отношению к процессам диффузии. Фактически здесь именно это условие определяет устойчивость системы. В § 8 мы выясним, почему условие механической устойчивости не имеет никакого значения при определении равновесия в двойной системе.

Условие равновесия по отношению к диффузии может быть записано в виде (см. (15.105))

$$\mu_{12} = \mu_{22} < 0,$$

что в связи с (6.44) эквивалентно

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} < 0 \quad \text{или} \quad \frac{\partial \mu_2}{\partial x_1} < 0. \tag{16.14}$$

Эти условия можно проиллюстрировать на примере системы гексан — нитробензол, фазовая диаграмма которой была приведена на рис. 16.9. Если для ряда температур изобразить химический потенциал гексана как функцию мольной доли нитробензола при постоянном давлении, мы получим семейство кривых, схематически изображенное на рис. 16.12. Выше 19° (кривая *1*) имеется только одна фаза, и условия (16.14) всегда выполнены.

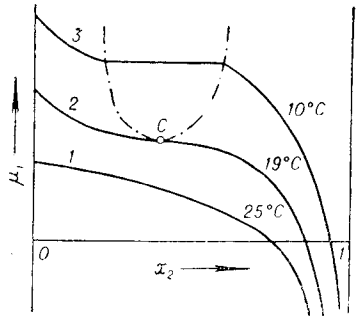


Рис. 16.12. Изменение химического потенциала с составом при постоянных T и p.

Напротив, ниже 19° кривая (например, кривая *3*) состоит из трех частей, а именно из участка, соответствующего слою, богатому нитробензолом, участка, относящегося к слою, богатому гексаном, и горизонтальной прямой, соединяющей эти участки и соответствующей одновременному наличию двух фаз. Кривая при 19° С образует границу между этими двумя типами

кривых. Горизонтальный отрезок на ней выродился в одну точку перегиба C, характеризуемую условиями

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2}\right)_c = 0; \qquad \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x_2^2}\right)_c = 0. \tag{16.15}$$

Критическое состояние устойчиво, так как

$$\left(\frac{\partial^3 \mu_1}{\partial x_2^3}\right)_c < 0.$$

Действительно, если химический потенциал μ_1 разложить в ряд в области, примыкающей к критической точке, то, пренебрегая членами высших порядков, получим

$$\mu_1 - \mu_{1,c} = \frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 \mu_1}{\partial x_2^3}\right)_c (x_2 - x_{2,c})^3. \tag{16.16}$$

Из рис. 16.12 следует, что знак $(\mu_1 - \mu_{1,c})$ противоположен знаку $(x_2 - x_{2,c})$, и поэтому

$$\frac{\partial^3 \mu_1}{\partial x_2^3} < 0. \tag{16.17}$$

§ 7. ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ УСЛОВИЯ УСТОЙЧИВОСТИ ПО ОТНОШЕНИЮ К ДИФФУЗИИ

Так же, как и в случае системы, состоящей из одного вещества (см. § 2), наличие критической точки в двойной системе указывает на существование некоторой непрерывной последовательности состояния между двумя фазами, которые становятся идентичными в критической точке.

Так, на рис. 16.9 видно, что в системе гексан — нитробензол, повышая температуру выше 19°, можно перейти от слоя, богатого гексаном, к слою, богатому нитробензолом, не наблюдая ни на одной из стадий этого процесса возникновения новой фазы.

Поэтому обе части кривой *3* на рис. 16.12 можно рассматривать как отрезки непрерывной кривой *FBMNAE* на рис. 16.13. Так же как и ранее (см. рис. 16.3), можно показать, что состояния между M и N неустойчивы и характеризуются условием

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} > 0, \tag{16.18}$$

в то время как BM и AN соответствуют метастабильным состояниям. Граница между метастабильностью и неустойчивостью определяется точкой, в которой

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} = 0. \tag{16.19}$$

В связи с (6.50),

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2}\right)_{T,p} = -x_2\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2}\right)_{T,p}$$

условию устойчивости (16.14) можно придать форму

$$\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2} > 0. \tag{16.20}$$

Это неравенство имеет простой геометрический смысл. Если при постоянных T и p откладывать g как функцию x_2, то (16.20) означает, что, для того чтобы система была устойчивой, эта *кривая должна быть обращена выпуклостью вниз* (см. рис. 16.14, кривая *1*). Если кривая имеет вид *2* и между некоторыми значениями x_2 имеется участок, обращенный выпуклостью вверх, то в этой области (NM) система не может находиться в состоянии устойчивого равновесия и распадается на две фазы.

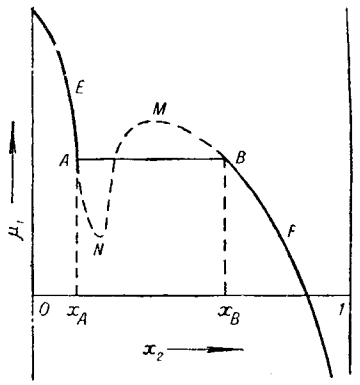


Рис. 16.13. Изменение химического потенциала с составом при постоянных T и p.

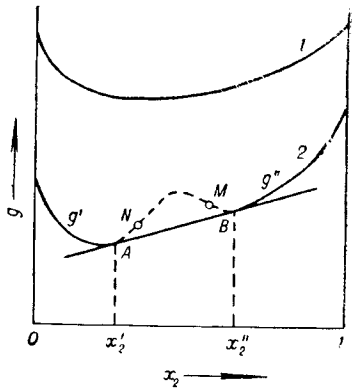


Рис. 16.14. Изменение средней свободной энергии Гиббса ($g = G/n$) с составом при постоянных T и p.

Мольные доли x_2' и x_2'' компонента 2 в этих двух находящихся в равновесии фазах могут быть рассчитаны следующим образом.

Так как μ является парциальной мольной величиной, g определяется соотношением (см. 6.46)

$$g = x_1\mu_1 + x_2\mu_2. \tag{16.21}$$

Используя (6.47)

$$\left(\frac{\partial g}{\partial x_2}\right)_{T,\,p} = \mu_2 - \mu_1,$$

получим

$$\mu_2 = g - x_1\left(\frac{\partial g}{\partial x_1}\right)_{T,\,p}. \tag{16.22}$$

Условием истинного равновесия по отношению к распределению компонента 2 между фазами является

$$\mathbf{A}_2 = \mu_2' - \mu_2'' = 0$$

или

$$g' - x_1'\frac{\partial g'}{\partial x_1'} = g'' - x_1''\frac{\partial g''}{\partial x_1''}. \tag{16.23}$$

Аналогично, исходя из $\mathbf{A}_1 = 0$, найдем

$$g' - x_2'\frac{\partial g'}{\partial x_2'} = g'' - x_2''\frac{\partial g''}{\partial x_2''}. \tag{16.24}$$

Подставляя в (16.23) значения $x_1 = 1 - x_2$ и $\partial g / \partial x_1 = -\partial g / \partial x_2$, получим

$$g' + \frac{\partial g'}{\partial x_2'} - x_2' \frac{\partial g'}{\partial x_2'} = g'' + \frac{\partial g''}{\partial x_2''} - x_2'' \frac{\partial g''}{\partial x_2''}. \tag{16.25}$$

Вычитая (16.24) из (16.25), видим, что в состоянии истинного равновесия

$$\left(\frac{\partial g'}{\partial x_2'}\right)_{T,\,p} = \left(\frac{\partial g''}{\partial x_2''}\right)_{T,\,p}. \tag{16.26}$$

Подставив это выражение в (16.25), получим

$$g' - g'' = \left(\frac{\partial g'}{\partial x_2'}\right)_{T,\,p} (x_2' - x_2''). \tag{16.27}$$

Условия (16.26) и (16.27) также имеют простой геометрический смысл.

Значения x_2, соответствующие двум находящимся в равновесии фазам, т. е. x_2' и x_2'', таковы, что функции g' и g'' имеют общую касательную AB (см. рис. 16.14). Легко показать, что отрезки AN и MB соответствуют состояниям метастабильного равновесия, склонным к превращению в двухфазную систему.

В связи с (6.50) условиям (16.15) и (16.17), выполняющимся в критической точке, можно придать вид

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2}\right)_c = 0; \quad \left(\frac{\partial^3 g}{\partial x_2^3}\right)_c = 0; \quad \left(\frac{\partial^4 g}{\partial x_2^4}\right)_c > 0. \tag{16.28}$$

Эти формулы будут использованы в гл. XVIII.

§ 8. СВЯЗЬ МЕЖДУ УСЛОВИЯМИ МЕХАНИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ И УСТОЙЧИВОСТИ ПО ОТНОШЕНИЮ К ДИФФУЗИИ В ДВОЙНЫХ СИСТЕМАХ

Выясним теперь значение условия механической устойчивости

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,\,x_2} > 0 \tag{16.29}$$

в двойных системах. Если ввести мольную свободную энергию $f = F / n$ и мольный объем $v = V / n$, неравенство (16.29) можно переписать в виде (см. (4.29))

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\right)_{T,\,x_2} > 0. \tag{16.30}$$

В то же время условием устойчивости по отношению к диффузии является (16.20), т. е.

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2}\right)_{T,\,p} > 0. \tag{16.31}$$

Придадим теперь двум последним неравенствам более удобный для нас вид.

Для этого прежде всего докажем, что

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_2}\right)_{T,\,v} = \left(\frac{\partial g}{\partial x_2}\right)_{T,\,p}. \tag{16.32}$$

Действительно, в соответствии с (3.15) и (3.16)

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_2}\right)_{T,\,v} = \left(\frac{\partial g}{\partial x_2}\right)_{T,\,v} - v\left(\frac{\partial p}{\partial x_2}\right)_{T,\,v}. \tag{16.33}$$

Но

$$\left(\frac{\partial g}{\partial x_2}\right)_{T,\,v} = \left(\frac{\partial g}{\partial x_2}\right)_{T,\,p} + \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_{T,\,x_2}\left(\frac{\partial p}{\partial x_2}\right)_{T,\,v}, \tag{16.33'}$$

и (см. (4.29))

$$\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_{T,\,x_2} = v. \tag{16.34}$$

Уравнение (16.32) немедленно следует из (16.33) и (16.33').

Продифференцировав (16.32) по x_2 при постоянных T и p, получим

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2}\right)_{T,\,p} = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_2^2}\right)_{T,\,v} + \frac{\partial^2 f}{\partial x_2\,\partial v}\left(\frac{\partial v}{\partial x_2}\right)_{T,\,p}. \tag{16.35}$$

Кроме того,

$$\left(\frac{\partial v}{\partial x_2}\right)_{T,\,p} = -\left(\frac{\partial p}{\partial x_2}\right)_{T,\,v} \Big/ \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T,\,x_2} = -\frac{\partial^2 f}{\partial x_2\,\partial v} \Big/ \left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\right)_{T,\,x_2}. \tag{16.36}$$

Подставляя (16.36) в (16.35), мы можем теперь переписать (16.31) в форме

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2}\right)_{T,\,p} = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_2^2}\right)_{T,\,v} - \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_2\,\partial v}\right)_T^2 \Big/ \left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\right)_{T,\,x_2} > 0. \tag{16.37}$$

Это условие устойчивости по отношению к диффузии должно выполняться одновременно с условием механической устойчивости (16.30). Для одновременного выполнения двух этих условий необходимо, чтобы

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_2^2}\right)_{T,\,v} > 0. \tag{16.38}$$

Найдем теперь границу, отделяющую устойчивые состояния от неустойчивых, и покажем, что при переходе из области, в которой выполнены оба неравенства (16.30) и (16.37), в область, в которой выполняется только одно из них, первым нарушается неравенство (16.37).

Обращаясь к (16.37), мы видим, что нет причин, запрещающих одновременное выполнение условий

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\right)_{T,\,x_2} > 0; \qquad \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_2^2}\right) > 0; \qquad \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2}\right)_{T,\,p} = 0. \tag{16.39}$$

В этом случае уравнением искомой границы было бы

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2}\right)_{T,\,p} = 0. \tag{16.40}$$

Если же предположить, что первым нарушается неравенство (16.30), т. е. уравнением границы является

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\right)_{T,\,x_2} = 0, \tag{16.41}$$

то, как легко убедиться, при переходе из области, в которой выполнены (16.30) и (16.37), к границе, определяемой (16.41), мы необходимо должны перейти через область, в которой (16.37) оказывается нарушенным, так как отрицательный второй член превосходит первый при приближении $\partial^2 f / \partial v^2$ к нулю.

Таким образом, граница между устойчивыми и неустойчивыми состояниями должна определяться (16.40), и на этой границе в общем случае

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\right)_{T, x_2} > 0. \tag{16.42}$$

Искомая граничная поверхность в пространстве $f - x_2 - v$ определяется, следовательно, уравнением

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_2^2}\right)_{T, v} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\right)_{T, x_2} - \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial v}\right)_T^2 = 0. \tag{16.43}$$

Условие механической устойчивости поэтому не принимает никакого участия в определении границы устойчивости, которая определяется только тем, что на граничной поверхности нарушается условие устойчивости по отношению к диффузии. Это является обоснованием метода, использовавшегося нами в § 6 и 7, в котором мы учитывали только условие устойчивости по отношению к диффузии.

Рассмотрим теперь, каким образом условие механической устойчивости появляется при переходе к чистому веществу. Для этого запишем (16.43) в следующей эквивалентной форме:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x_2^2}\left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right) - \left(\frac{\partial p}{\partial x_2}\right)^2 = 0. \tag{16.44}$$

Если теперь устремить x_2 к нулю, то, используя (16.32) и (6.49), легко убедиться, что

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x_2^2} \to \infty. \tag{16.45}$$

В то же время $(\partial p / \partial x_2)$ в общем случае остается конечной величиной. Вследствие этого (16.44) для чистого вещества снова приводит к тому, что граничным становится условие механической устойчивости

$$-\frac{\partial p}{\partial v} = 0 \tag{16.46}$$

в полном соответствии с уравнением (16.3).

Диаграмма $v - x$, которой мы уже пользовались, позволяет представить эти результаты в наглядной форме (см. рис. 16.8 и 16.15). Кривая $v_A^{\text{г}}\, kv_A^{\text{ж}}$ на рис. 16.15 — это кривая насыщения, с которой мы встречались на рис. 16.8. Кривая AkB определяется уравнением (16.40); внутри нее расположены состояния, неустойчивые по отношению к диффузии. На языке школы ван дер Ваальса эта кривая называется *спинодалью*. Критическая точка k лежит одновременно и на кривой насыщения и на спинодали.

Кривая *AKB определена условием*

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T, x_2} = 0, \tag{16.47}$$

и внутри ее не выполнены ни условие устойчивости по отношению к диффузии, ни условие механической устойчивости. Эта кривая не принимает участия в определении критической точки смеси. Очевидно, наконец, что

при приближении к чистому веществу A спинодаль и кривая, определяемая уравнением (16.47), сближаются друг с другом, что находится в соответствии с уравнениями (16.44) — (16.46).

§ 9. РАССЛАИВАНИЕ В РЕГУЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ

В предыдущих параграфах мы рассмотрели общие уравнения для критических явлений при растворении. Для того чтобы прийти к более конкретным заключениям, необходимо знать зависимость коэффициентов активности от независимых переменных T, p и x_2.

Мы рассмотрим специальный случай, при котором коэффициенты активности γ_1 и γ_2 определяются соотношениями

$$\left.\begin{aligned} \mathbf{R}T \ln \gamma_1 &= \alpha x_2^2 \\ \mathbf{R}T \ln \gamma_2 &= \alpha (1-x_2)^2 \end{aligned}\right\}, \tag{16.48}$$

где α — постоянная величина. Как будет показано ниже, такая зависимость коэффициентов активности от состава и температуры характерна для класса растворов, называемых строго регулярными растворами и исследованных в частности Гильдебрандом и Фаулером и Гуггенгеймом [1].

Физический смысл (16.48) будет рассмотрен ниже, пока же мы можем выяснить, к каким результатам приводит применение условий устойчивости в данном частном случае. Аналогичные расчеты можно произвести, исходя из любых других уравнений для коэффициентов активности, установленных экспериментально или выведенных теоретически.

При выполнении (16.48) химические потенциалы имеют форму (см. (7.63))

$$\mu_1 = \mu_1^0(T,p) + \mathbf{R}T \ln (1-x_2) + \alpha x_2^2; \tag{16.49}$$

$$\mu_2 = \mu_2^0(T,p) + \mathbf{R}T \ln x_2 + \alpha (1-x_2)^2, \tag{16.50}$$

где функции $\mu_1^0(T, p)$ и $\mu_2^0(T, p)$ по определению равны химическим потенциалам чистых компонентов 1 и 2, находящихся в том же физическом состоянии, что и в растворе. Поэтому если система распадается на две фазы, то μ_1^0 имеет одно и то же значение в обоих слоях, и это же справедливо по отношению к μ_2^0.

Дифференцируя (16.49), получим

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} = -\frac{\mathbf{R}T}{1-x_2} + 2x_2\alpha. \tag{16.51}$$

Для того чтобы система находилась в равновесном состоянии, устойчивом по отношению к разделению на две фазы, в соответствии с (16.14) необходимо и достаточно, чтобы

$$\frac{2\alpha}{\mathbf{R}T} < \frac{1}{x_2(1-x_2)}. \tag{16.52}$$

Если величина $\alpha / \mathbf{R}T$ положительна и достаточно велика, то это неравенство не может выполняться при всех концентрациях. Поскольку максимальным значением x_2 $(1 - x_2)$ является 0,25, минимальное значение $1 / \{x_2(1 - x_2)\}$ равно 4. Поэтому для всех значений $2\alpha / \mathbf{R}T > 4$ должна

[1] Гильдебранд [28]; Фаулер и Гуггенгейм [20], гл. VIII. [Фактически Гильдебранд определяет регулярные растворы несколько иначе. См. J. H. Hildebrand, R. L. Scott. Regular Solutions. Prentice-Hill, Inc., N. Y., 1962 (*Прим. ред.*)]

существовать область концентраций, в которой (16.52) не выполняется. В этой области система уже не находится в состоянии устойчивого равновесия и распадается на две фазы.

Прежде всего, используя уравнения (16.15), можно рассчитать положение критической точки при данном давлении p. Если T_c и $(x_2)_c$ — соответственно критическая температура и критический состав, то

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2}\right)_c = -\frac{RT_c}{1-(x_2)_c} + 2\alpha(x_2)_c = 0; \tag{16.53}$$

$$\left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x_2^2}\right)_c = -\frac{RT_c}{\{1-(x_2)_c\}^2} + 2\alpha = 0, \tag{16.54}$$

откуда

$$\boxed{\begin{aligned}(x_2)_c &= 0{,}5;\\ T_c &= \frac{\alpha}{2R}.\end{aligned}} \tag{16.55}$$

Итак, уравнения (16.48) для коэффициентов активности приводят к критической точке, соответствующей эквимолекулярной смеси двух компонентов. Кроме того, в этом случае мы всегда имеем дело с верхней критической температурой растворения, так как при $T > T_c$ неравенство (16.52) всегда выполняется и фаза является устойчивой, независимо от ее состава.

Найдем теперь границу, отделяющую метастабильные состояния от неустойчивых. В соответствии с (16.19) и (16.51) уравнением этой границы является

$$T = \frac{2\alpha}{R} x_2(1-x_2), \tag{16.56}$$

или, после сочетания с (16.55),

$$T = 4T_c x_2(1-x_2). \tag{16.57}$$

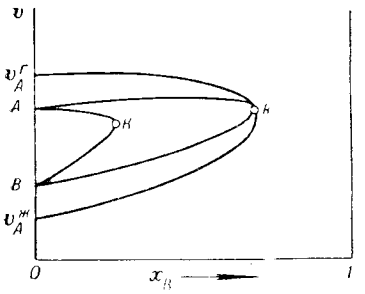


Рис. 16.15. $v - x$-Диаграмма двойной смеси вблизи критической точки.

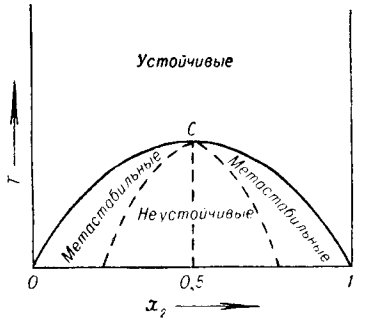


Рис. 16.16. Расслоение фаз в регулярном растворе при постоянном p.

Наконец, нам необходимо знать *кривую сосуществования* двух слоев в истинном равновесии. На этой кривой должны выполняться условия

$$\mu_1' = \mu_2'' \quad \text{и} \quad \mu_2' = \mu_2'', \tag{16.58}$$

или (см. (16.49) и (16.50))

$$\left.\begin{aligned}\mu_1^0 + \mathbf{R}T\ln x_1'' + \alpha(1-x_1'')^2 &= \mu_1^0 + \mathbf{R}T\ln x_1' + \alpha(1-x_1')^2;\\ \mu_2^0 + \mathbf{R}T\ln(1-x_1'') + \alpha(x_1'')^2 &= \mu_2^0 + \mathbf{R}T\ln(1-x_1') + \alpha(x_1')^2.\end{aligned}\right\} \quad (16.59)$$

Функции μ^0 взаимно уничтожаются, и если

$$x_1'' = 1 - x_1', \quad (16.60)$$

т. е. если кривая симметрична, уравнения (16.59) становятся тождественными. Поэтому два уравнения (16.59) эквивалентны одному независимому уравнению. Выбирая первое из этих уравнений и исключая x_1'', получим

$$\mathbf{R}T\ln(1-x_1') + \alpha(x_1')^2 = \mathbf{R}T\ln x_1' + \alpha(1-x_1')^2, \quad (16.61)$$

откуда (см. (16.55))

$$T = 2T_c\frac{1-2x_1'}{\ln\{(1-x_1')/x_1'\}}. \quad (16.62)$$

Положение критической точки и кривых (16.57) и (16.62) схематически изображено на рис. 16.16.

§ 10. ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

Критические явления при растворении возможны не только в жидких, но и в твердых растворах (смешанных кристаллах). Условия устойчивости для твердых растворов полностью совпадают с только что рассмотренными условиями устойчивости для жидких смесей. В частности, система всегда устойчива по отношению к разделению на фазы, если она идеальна (см. гл. XV, § 14), и неустойчивость возможна лишь в тех случаях, когда коэффициенты активности достаточно сильно отличаются от единицы [1].

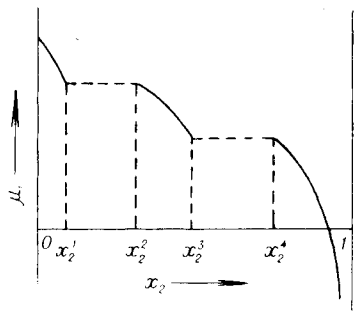


Рис. 16.17. Смешанные кристаллы с двумя областями несмешиваемости.

Вещества, обладающие сходным составом и близкие по химической структуре, в общем могут образовывать устойчивые смешанные кристаллы. В остальных системах смешиваемость часто ограничена или почти равна нулю, и в этих случаях в равновесии могут находиться два вида кристаллов. В некоторых случаях система содержит несколько зон несмешиваемости. Так, на рис. 16.17 изображена система с двумя зонами несмешиваемости (от x_2^1 до x_2^2 и от x_2^3 до x_2^4), в каждой из которых система состоит из двух кристаллических фаз. Такое поведение не является необычным, и может существовать даже бо́льшее число зон несмешиваемости. Области, разделяющие зоны несмешиваемости, могут быть очень узкими и располагаться вблизи определенных зна-

[1] См. Тиммерманс [45], стр. 81; Делингер [14], стр. 16.

чений мольной доли (например, при $x_2 = 0{,}5$). В этом случае говорят о *стехиометрических соединениях присоединения*. Так, в сплавах Mg — Ni области смешиваемости очень узки и расположены в непосредственной близости к $x_2 = 0$ (чистый Ni) $x_2 = {}^1/_3$, $x_2 = {}^2/_3$ и $x = 1$ (чистый Mg). Все системы, состав которых не совпадает с одним из этих составов, состоят из двух фаз.

§ 11. КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ

Рассмотрим теперь более детально условия устойчивости в тройной системе. В гл. XV было показано, что устойчивость обеспечена при соблюдении следующих условий (см. (15.116)):

$$\mu_{11} > 0; \quad \mu_{22} > 0; \quad \mu_{11}\mu_{22} - \mu_{12}^2 \geqslant 0. \tag{16.63}$$

В *неустойчивых фазах* не выполнено по крайней мере одно из этих неравенств. Чтобы найти уравнение границы, отделяющей неустойчивые состояния от устойчивых (и метастабильных), необходимо исследовать неравенства (16.63) и установить, какое из них нарушается первым при переходе от устойчивой фазы к неустойчивой.

Прежде всего видно, что

$$\mu_{11}\mu_{22} - \mu_{12}^2 = 0$$

согласуется с

$$\mu_{11} > 0 \quad \text{и} \quad \mu_{22} > 0.$$

В то же время, если

$$\mu_{11} = 0 \quad \text{или} \quad \mu_{22} = 0,$$

то неизбежно

$$\mu_{11}\mu_{22} - \mu_{12}^2 \leqslant 0,$$

так что границы, определяемые условиями $\mu_{11} = 0$ и $\mu_{22} = 0$, должны лежать внутри области неустойчивости.

Поэтому граница, отделяющая устойчивые состояния от неустойчивых, определяется уравнением

$$\mu_{11}\mu_{22} - \mu_{12}^2 = 0. \tag{16.64}$$

Это уравнение было выведено Гиббсом. По Гиббсу, оно может быть также преобразовано в другую эквивалентную форму. Поступим для этого следующим образом.

Рассмотрим некоторое изменение, происходящее при постоянных T, p и n_3. Химические потенциалы при этом зависят только от n_1 и n_2 и

$$\delta\mu_1 = \mu_{11}\delta n_1 + \mu_{12}\delta n_2; \tag{16.65}$$

$$\delta\mu_2 = \mu_{21}\delta n_1 + \mu_{22}\delta n_2. \tag{16.66}$$

При постоянном μ_1 уравнение (16.65) сводится к

$$\delta n_1 = -\frac{\mu_{12}}{\mu_{11}}\delta n_2,$$

и (16.66) принимает вид

$$\delta\mu_2 = \left(-\frac{\mu_{12}^2}{\mu_{11}} + \mu_{22}\right)\delta n_2,$$

откуда

$$\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial n_2}\right)_{T,\,p,\,\mu_1,\,n_3} = \frac{\mu_{11}\mu_{22} - \mu_{12}^2}{\mu_{11}}. \tag{16.67}$$

Так как для устойчивых фаз правая часть уравнения должна быть положительной, то

$$\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial n_2}\right)_{T,\,p,\,\mu_1,\,n_3} > 0, \tag{16.68}$$

и граница между устойчивыми и неустойчивыми фазами определяется соотношением

$$\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial n_2}\right)_{T,\,p,\,\mu_1,\,n_3} = 0. \tag{16.69}$$

Пусть μ_2 известно для всех устойчивых и неустойчивых состояний системы. Тогда можно построить зависимость μ_2 от n_2 при постоянных значениях T, p, μ_1, n_3. Если полученная таким образом кривая монотонно возрастает (рис. 16.18, кривая *1*), то система устойчива; если же кривая подобна кривой *2*, то в системе имеются неустойчивые состояния. Переход от одного типа кривой к другому происходит на линии *3*, которая имеет точку перегиба. Эта точка является критической точкой системы и определяется уравнениями

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial n_2}\right)_{T,\,p,\,\mu_1,\,n_3} &= 0;\\ \left(\frac{\partial^2\mu_2}{\partial n_2^2}\right)_{T,\,p,\,\mu_1,\,n_3} &= 0;\\ \left(\frac{\partial^3\mu_2}{\partial n_2^3}\right)_{T,\,p,\,\mu_1,\,n_3} &\neq 0.\end{aligned}\right\} \tag{16.70}$$

Эти общие уравнения, определяющие критические фазы в тройной системе, были впервые установлены Гиббсом [1].

Смысл этих уравнений лучше всего можно понять, если обратиться к геометрическому изображению средней мольной свободной энергии Гиббса. Для системы, находящейся при постоянных T и p, можно построить поверхность $g(x_2, x_3)$, подобную изображенной на рис. 16.19.

Граничное условие (16.64) при постоянных T и p устанавливает связь между x_2 и x_3. Эта линия, отделяющая неустойчивые состояния от метастабильных, должна лежать на поверхности $g(x_2, x_3)$; она является *спинодалью* в том же смысле, в котором этот термин был введен в § 8. Проекцию этой линии на основание призмы 123 (см. рис. 16.19) также называют спинодалью.

Как мы уже видели (см. (15.115)), уравнение (16.64) можно заменить эквивалентным ему уравнением

$$\mu_{22}\mu_{33} - \mu_{23}^2 = 0. \tag{16.71}$$

Покажем теперь, что это уравнение эквивалентно

$$\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2}\frac{\partial^2 g}{\partial x_3^2} - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2\,\partial x_3}\right)^2 = 0. \tag{16.72}$$

[1] Гиббс [23], стр. 129.

Дифференцируя

$$g = x_1\mu_1 + x_2\mu_2 + x_3\mu_3 \tag{16.73}$$

по x_2 и учитывая, что $x_1 = 1 - x_2 - x_3$, получим

$$\frac{\partial g}{\partial x_2} = -\mu_1 + \mu_2 + \sum_{i=1}^{i=3} x_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x_2}.$$

Последний член в этом уравнении согласно уравнению Гиббса — Дюгема (6.41) равен нулю, так что

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial g}{\partial x_2} = \mu_2 - \mu_1, \\ &\text{и аналогично} \\ &\frac{\partial g}{\partial x_3} = \mu_3 - \mu_1. \end{aligned}\right\} \tag{16.74}$$

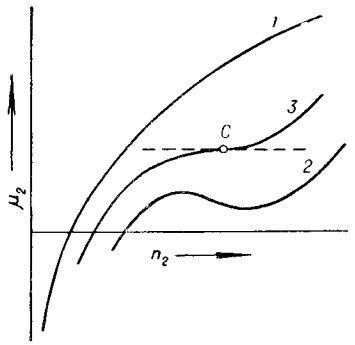


Рис. 16.18. Химический потенциал μ_2 в тройной системе как функция n_2 при постоянных T, p, μ_1, n_3.

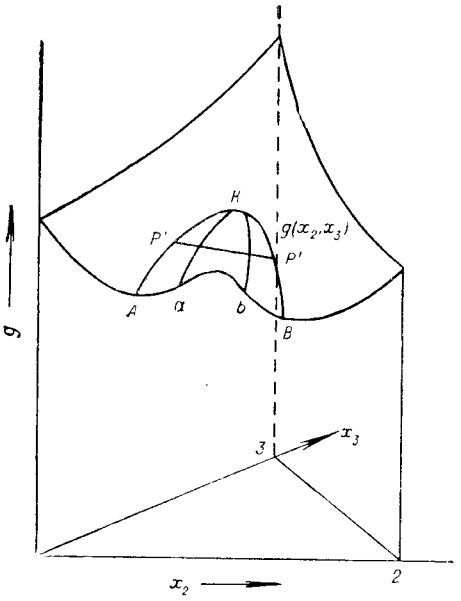


Рис. 16.19. Поверхность свободной энергии в тройной системе при постоянном p.

Используя (16.73) и (16.74), легко убедиться, что

$$\mu_2 = g + (1 - x_2)\frac{\partial g}{\partial x_2} - x_3\frac{\partial g}{\partial x_3}. \tag{16.75}$$

Подобное же уравнение справедливо для μ_3.

Найдем μ_{22}:

$$\mu_{22} = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_2}\right)_{T,\,p,\,n_1,\,n_3} = \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}\left(\frac{1}{n} - \frac{n_2}{n^2}\right) - \frac{\partial \mu_2}{\partial x_3}\cdot\frac{n_3}{n^2} =$$

$$= \frac{1}{n}\left[\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}(1 - x_2) - \frac{\partial \mu_2}{\partial x_3}x_3\right].$$

После подстановки частных производных, определяемых (16.75), это уравнение принимает вид:

$$n\mu_{22} = (1 - x_2)^2\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2} - 2(1 - x_2)x_3\frac{\partial^2 g}{\partial x_2\,\partial x_3} + x_3^2\frac{\partial^2 g}{\partial x_3^2}. \tag{16.76}$$

Таким же образом можно найти уравнения для μ_{33} и μ_{23}.

$$n\mu_{33} = (1 - x_3)^2 \frac{\partial^2 g}{\partial x_3^2} - 2(1 - x_3) x_2 \frac{\partial^2 g}{\partial x_3 \partial x_2} + x_2^2 \frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2}; \qquad (16.77)$$

$$n\mu_{23} = -x_2(1 - x_2) \frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2} + (1 - x_2 - x_3 + 2x_2 x_3) \frac{\partial^2 g}{\partial x_2 \partial x_3} -$$

$$- x_3(1 - x_3) \frac{\partial^2 g}{\partial x_3^2}. \qquad (16.77')$$

Используя эти уравнения, легко показать, что

$$\mu_{22}\mu_{33} - \mu_{23}^2 = \left(\frac{1 - x_2 - x_3}{n}\right)^2 \left[\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2} \frac{\partial^2 g}{\partial x_3^2} - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2 \partial x_3}\right)^2\right]. \qquad (16.78)$$

Это и означает, что уравнение (16.72) можно использовать в качестве определения спинодали.

Рассмотрим теперь точку на поверхности $g(x_2, x_3)$, в которой

$$\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2} > 0; \quad \frac{\partial^2 g}{\partial x_3^2} > 0; \quad \frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2} \frac{\partial^2 g}{\partial x_3^2} - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2 \partial x_3}\right)^2 > 0. \qquad (16.79)$$

В соответствии с (16.77), (16.78) и (16.79) в этой точке выполняются условия

$$\mu_{22} > 0; \quad \mu_{33} > 0; \quad \mu_{22}\mu_{33} - \mu_{23}^2 > 0,$$

так что система устойчива. Исходя из (16.79), можно также показать, что поверхность g в этой точке обращена выпуклостью вниз. Ее можно назвать *выпукло-выпуклой*, так как радиусы кривизны во всех сечениях, образованных плоскостями, нормальными к поверхности в этой точке, располагаются по одну сторону поверхности [1].

Напротив, во всех точках поверхности, в которых

$$\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2} \frac{\partial^2 g}{\partial x_3^2} - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2 \partial x_3}\right) < 0, \qquad (16.80)$$

система неустойчива, и поверхность является *выпукло-вогнутой*, т. е. некоторые ее нормальные сечения выпуклы вниз, а другие — вогнуты вниз.

Таким образом, на поверхности $g(x_2, x_3)$ спинодаль образует границу, отделяющую выпукло-выпуклую часть поверхности от выпукло-вогнутой.

Кривая aKb на рис. 16.19 изображает спинодаль, присутствие которой указывает на наличие складки на поверхности g. Любая система, фигуративная точка которой расположена на выпукло-вогнутой поверхности, неустойчива и распадается на две устойчивые фазы, каждой из которых соответствует точка на выпукло-выпуклой части поверхности. Можно показать, что в этих двух точках, соответствующих сосуществующим фазам, касательные плоскости совпадают. Это следует из рассмотрения условий сосуществования двух фаз

$$\mu_1' = \mu_1''; \quad \mu_2' = \mu_2''; \quad \mu_3' = \mu_3'',$$

[1] См., например, R. J. T. Bell., Co-ordinate Geometry of Three-dimensions (London, 1937), p. 270.

если выразить химические потенциалы в каждой фазе в виде (16.75). Тогда условия сосуществования фаз приобретают форму

$$\frac{\partial g'}{\partial x_2'} = \frac{\partial g''}{\partial x_2''}; \quad \frac{\partial g'}{\partial x_3'} = \frac{\partial g''}{\partial x_3''};$$

$$g' - x_2' \frac{\partial g'}{\partial x_2'} - x_3' \frac{\partial g'}{\partial x_3'} = g'' - x_2'' \frac{\partial g''}{\partial x_2''} - x_3'' \frac{\partial g''}{\partial x_3''}, \qquad (16.81)$$

откуда непосредственно следует [1], что точки g', x_2', x_3' и g'', x_2'', x_3'' имеют общую касательную плоскость.

Точки P' и P'' на рис. 16.19 изображают две сосуществующие фазы. Соединяющую их прямую называют *соединительной линией*, а *кривую сосуществования* AKB называют также *бинодальной кривой*.

Обе ветви бинодальной кривой встречаются в точке K, и касательная в этой точке является пределом, к которому стремятся соединительные линии при приближении к точке K. За точкой K соединительных линий

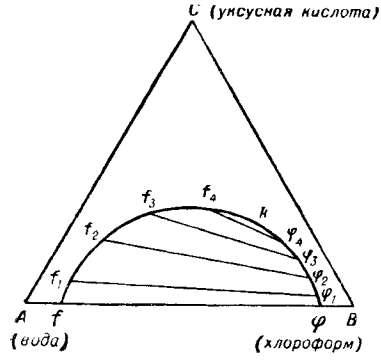


Рис. 16.20. Фазовая диаграмма тройной системы вода — хлороформ — уксусная кислота (схематично).

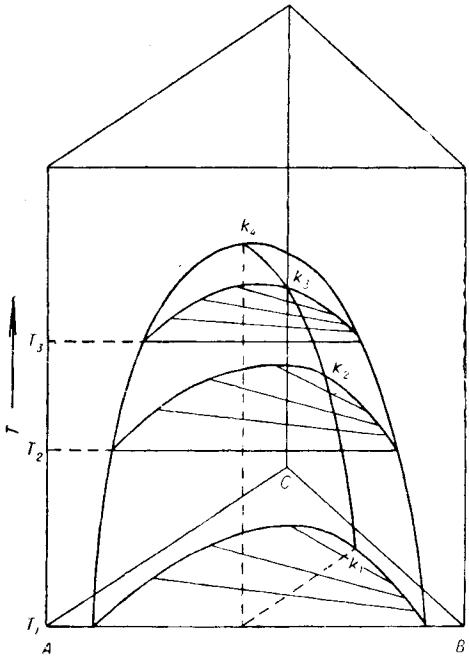


Рис. 16.21. Линия критического растворения в тройной системе при постоянном давлении (в общем случае проекция линии k_1k_4 на горизонтальную плоскость нелинейна).

нет, и система представлена одной устойчивой фазой. K является критической точкой растворения при данных температуре и давлении. Она лежит также и на спинодали, так как должна находиться на границе между устойчивыми и неустойчивыми состояниями.

---

[1] Касательная плоскость в точке P' определяется уравнением

$$g - g' = \frac{\partial x_2'}{\partial g'}(x_2 - x_2') + \frac{\partial x_3'}{\partial g'}(x_2 - x_3').$$

Такое же уравнение можно записать для P''. Условия совпадения плоскостей получают, приравнивая коэффициенты в этих уравнениях. Этими условиями, очевидно, является (16.81).

§ 12. ПРИМЕРЫ КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ РАСТВОРЕНИЯ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ [1]

Рассмотрим тройную систему, характеризуемую независимыми переменными T, p, x_2 и x_3. Критические состояния этой системы подчиняются соотношениям (16.70). При постоянных давлении и температуре в системе возможна *критическая точка*; совокупность их при различных температурах и неизменном давлении образует *критическую кривую.*

На рис. 16.20 схематически изображена фазовая диаграмма тройной системы уксусная кислота — вода — хлороформ. Вода и уксусная кислота, так же, как и уксусная кислота и хлороформ, смешиваются во всех отношениях, тогда как вода и хлороформ обладают ограниченной смешиваемостью. Составы двух равновесных фаз соответствуют концам линий $f\varphi$, $f_1\varphi_1$, $f_2\varphi_2$. Линия $ff_1f_2 \ldots k \ldots \varphi$ является бинодальной кривой. В точке k находящиеся в равновесии фазы становятся идентичными, т. е. k является при данных условиях критической точкой.

Если изменять температуру, фазовая диаграмма приобретает вид, изображеный на рис. 16.21. Каждое сечение при постоянной температуре дает кривую, подобную показанной на рис. 16.20. Кривая $k_1k_2k_3k_4$ является геометрическим местом критических точек.

В этой книге невозможно рассмотреть те многочисленные формы, которые может приобретать фазовая диаграмма. Прекрасный обзор возможных типов диаграмм составлен Фогелем.

§ 13. ВЛИЯНИЕ ТРЕТЬЕГО КОМПОНЕНТА НА ВЗАИМНУЮ РАСТВОРИМОСТЬ ДВУХ ЖИДКОСТЕЙ

В качестве примера использования критических явлений растворения в тройных системах можно рассмотреть проблему влияния третьего компонента на взаимную растворимость двух жидкостей.

Благодаря экспериментальным исследованиям Дюкло [2], Пфейффера [3], Шрейнемакерса [4] и в первую очередь Тиммерманса [5] известно, что это влияние часто весьма значительно и имеет многочисленные практические приложения [6]. Эти явления наиболее удобно изучать, определяя влияние добавляемого третьего вещества на критическую температуру растворения двойной смеси.

Если критическая температура является верхней критической температурой растворения, то повышение взаимной растворимости приводит к понижению критической температуры, а уменьшение растворимости вызывает ее повышение.

При количественном исследовании [7] этого явления мы замечаем прежде всего, что при постоянном p критическая кривая, в связи с первым из соотношений (16.70) и уравнением (16.67), лежит на поверхности Σ_1, уравнением которой является

$$\Sigma_1 \equiv \mu_{11}\mu_{22} - \mu_{12}^2 = 0. \qquad (16.82)$$

Это уравнение устанавливает связь между тремя переменными T, x_2, x_3.

---

[1] см. Фогель [50], стр. 327.

[2] E. Duclaux. Ann. Chim. Phys., сер. 5, **7**, 264 (1876).

[3] H. Pfeiffer. Zeit. physik. Chem., 9, 444 (1892).

[4] F. A. H. Schreinemakers. Zeit. physik. Chem., 1897—1900; полные ссылки см. указатель к томам 1—24 и 25—50.

[5] Тиммерманс [45].

[6] См. Фогель [50], стр. 341.

[7] C. Wagner. Zeit. physik. Chem., **132**, 273 (1928); I. Prigogine. Bull. Soc. Chim. Belg., **52**, 115 (1943).

Чтобы придать уравнению (16.82) более симметричную форму, заметим, что оно эквивалентно (см. (15.115)) любому из следующих двух уравнений:

$$\mu_{22}\mu_{33} - \mu_{23}^2 = 0; \qquad \mu_{33}\mu_{11} - \mu_{13}^2 = 0. \tag{16.83}$$

Поэтому Σ_1 можно записать в виде

$$\Sigma_1 \equiv \mu_{11}\mu_{22} + \mu_{22}\mu_{33} + \mu_{33}\mu_{11} - \mu_{12}^2 - \mu_{23}^2 - \mu_{31}^2 = 0. \tag{16.84}$$

Уравнения (15.112) позволяют выразить μ_{11}, μ_{22}, μ_{33} через μ_{12}, μ_{23} и μ_{31}:

$$\left.\begin{aligned} \mu_{11} &= -\frac{1}{n_1}(n_2\mu_{12} + n_3\mu_{13}); \\ \mu_{22} &= -\frac{1}{n_2}(n_1\mu_{12} + n_3\mu_{23}); \\ \mu_{33} &= -\frac{1}{n_3}(n_2\mu_{32} + n_1\mu_{31}). \end{aligned}\right\} \tag{16.85}$$

Подставляя (16.85) в (16.84), получим симметричное уравнение

$$\Sigma_1 \equiv x_1\mu_{12}\mu_{31} + x_2\mu_{21}\mu_{23} + x_3\mu_{31}\mu_{23} = 0. \tag{16.86}$$

Критическая кривая является линией пересечения этой поверхности с поверхностью Σ_2, определяемой вторым уравнением (16.70).

Чтобы получить дифференциальное уравнение этой кривой, продифференцируем уравнения $\Sigma_1 = 0$ и $\Sigma_2 = 0$, что при постоянном давлении приводит к

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial\Sigma_1}{\partial T}\delta T + \frac{\partial\Sigma_1}{\partial x_2}\delta x_2 + \frac{\partial\Sigma_1}{\partial x_3}\delta x_3 = 0; \\ \frac{\partial\Sigma_2}{\partial T}\delta T + \frac{\partial\Sigma_2}{\partial x_2}\delta x_2 + \frac{\partial\Sigma_2}{\partial x_3}\delta x_3 = 0. \end{aligned}\right\} \tag{16.87}$$

Эти соотношения позволяют вычислить $\delta T/\delta x_3$, т. е. определить влияние третьего компонента на критическую температуру.

Отметим, что в частном случае, когда

$$\frac{\partial\Sigma_1}{\partial x_2} = 0, \tag{16.88}$$

первое из уравнений (16.87) сразу же приводит к

$$\frac{\delta T}{\delta x_3} = -\frac{\partial\Sigma_1/\partial x_3}{\partial\Sigma_1/\partial T}. \tag{16.89}$$

Чтобы идти дальше, необходимы сведения о коэффициентах активности различных компонентов.

В качестве примера использования полученных выше формул исследуем поведение *строго регулярных растворов*. В тройном регулярном растворе

$$\left.\begin{aligned} \mathbf{R}T\ln\gamma_1 &= (x_2)^2\alpha_{12} + (x_3)^2\alpha_{13} + x_2x_3(\alpha_{12} - \alpha_{23} + \alpha_{13}); \\ \mathbf{R}T\ln\gamma_2 &= (x_3)^2\alpha_{23} + (x_1)^2\alpha_{12} + x_3x_1(\alpha_{23} - \alpha_{13} + \alpha_{12}); \\ \mathbf{R}T\ln\gamma_3 &= (x_1)^2\alpha_{13} + (x_2)^2\alpha_{23} + x_1x_2(\alpha_{13} - \alpha_{12} + \alpha_{23}). \end{aligned}\right\} \tag{16.90}$$

Эти уравнения получены при распространении (16.48) на тройные смеси и сводятся к ним при $x_3 = 0$. Величины α_{12}, α_{23} и α_{13} являются постоянными. Приняв во внимание (см. (7.63), (21.29)), что

$$\mu_1 = \mu_1^0(T, p) + \mathbf{R}T\ln x_1 + \mathbf{R}T\ln\gamma_1 \text{ и т. д.},$$

с помощью (16.90) можно найти выражения для μ_1, μ_2 и μ_3, дифференцирование которых дает:

$$\mu_{12} = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_2}\right)_{T,\, p,\, n_1,\, n_3} = \frac{1}{n}[-\mathbf{R}T + 2x_2\alpha_{12} - 2x_2^2\alpha_{12} - 2x_3^2\alpha_{13} + \\ + (\alpha_{12} - \alpha_{23} + \alpha_{13})x_3 - 2(\alpha_{12} - \alpha_{23} + \alpha_{13})x_2x_3];$$

$$\mu_{13} = \frac{1}{n}[-\mathbf{R}T + 2x_3\alpha_{13} - 2x_3^2\alpha_{13} - 2x_2^2\alpha_{12} + (\alpha_{13} - \alpha_{23} + \alpha_{12})x_2 - \\ - 2(\alpha_{13} - \alpha_{23} + \alpha_{12})x_2x_3];$$

$$\mu_{23} = \frac{1}{n}[-\mathbf{R}T + 2x_3\alpha_{23} - 2x_3^2\alpha_{23} - 2x_1^2\alpha_{21} + (\alpha_{23} - \alpha_{13} + \alpha_{12})x_1 - \\ - 2(\alpha_{23} - \alpha_{13} + \alpha_{12})x_1x_3]. \qquad (16.91)$$

Критическая точка двойной системы 1—2, как мы уже видели (см. (16.55)), характеризуется соотношениями

$$(x_1)_c = (x_2)_c = 0{,}5; \qquad T_c = \frac{\alpha_{12}}{2\mathbf{R}}, \qquad (16.92)$$

и, конечно,

$$x_3 = 0. \qquad (16.93)$$

Поэтому в критической точке выражения (16.91) имеют значения

$$\left.\begin{aligned} (\mu_{12})_c &= 0, \\ (\mu_{13})_c &= -\frac{1}{2n}(\alpha_{12} - \alpha_{13} + \alpha_{23}); \\ (\mu_{23})_c &= -\frac{1}{2n}(\alpha_{12} - \alpha_{23} + \alpha_{13}). \end{aligned}\right\} \qquad (16.94)$$

Теперь нам нужно вычислить частную производную Σ_1. Из (16.86) следует

$$\frac{\partial \Sigma_1}{\partial T} = x_1\mu_{12}\frac{\partial \mu_{13}}{\partial T} + x_1\mu_{13}\frac{\partial \mu_{12}}{\partial T} + x_2\mu_{12}\frac{\partial \mu_{23}}{\partial T} + \\ + x_2\mu_{23}\frac{\partial \mu_{12}}{\partial T} + x_3\mu_{13}\frac{\partial \mu_{23}}{\partial T} + x_3\mu_{23}\frac{\partial \mu_{13}}{\partial T}, \qquad (16.95)$$

а из (16.91) —

$$n\frac{\partial \mu_{12}}{\partial T} = n\frac{\partial \mu_{13}}{\partial T} = n\frac{\partial \mu_{23}}{\partial T} = -\mathbf{R}. \qquad (16.96)$$

Если подставить в (16.95) значения различных членов, определяемых (16.92), (16.93), (16.94) и (16.96), то окажется, что вблизи критической точки двойной смеси

$$n^2\left(\frac{\partial \Sigma_1}{\partial T}\right)_c = \frac{1}{4}\mathbf{R}(\alpha_{12} - \alpha_{13} + \alpha_{23}) + \frac{1}{4}\mathbf{R}(\alpha_{12} - \alpha_{23} + \alpha_{13}) = \mathbf{R}\frac{\alpha_{12}}{2}. \qquad (16.97)$$

При вычислении частных производных Σ_1 по мольным долям нам потребуются уравнения

$$\left.\begin{aligned} n\left(\frac{\partial \mu_{12}}{\partial x_3}\right)_c &= 0; \qquad n\left(\frac{\partial \mu_{12}}{\partial x_2}\right)_c = 0; \\ n\left(\frac{\partial \mu_{13}}{\partial x_3}\right)_c &= \alpha_{13} - \alpha_{12} + \alpha_{23} = n\left(\frac{\partial \mu_{23}}{\partial x_3}\right)_c, \end{aligned}\right\} \qquad (16.98)$$

следующие из (16.91), (16.92) и (16.93).

Теперь можно непосредственно продифференцировать (16.86) по x_2 и x_3. Используя (16.94), получим

$$n^2\left(\frac{\partial\Sigma_1}{\partial x_2}\right)_c = 0 \tag{16.99}$$

и

$$n^2\left(\frac{\partial\Sigma_1}{\partial x_3}\right)_c = \frac{1}{4}(\alpha_{12} - \alpha_{13} + \alpha_{23})(\alpha_{12} - \alpha_{23} + \alpha_{13}). \tag{16.100}$$

Как видно, к регулярным растворам применимо (16.88), поэтому подставляя (16.97) и (16.100) в (16.89) получим окончательно [1]

$$\boxed{\left(\frac{\delta T}{\delta x_3}\right)_c = -\frac{1}{2\mathbf{R}}\frac{(\alpha_{12} - \alpha_{13} + \alpha_{23})(\alpha_{12} - \alpha_{23} + \alpha_{13})}{\alpha_{12}}} \tag{16.101}$$

Это уравнение определяет изменение критической температуры растворения в бинарной системе 1—2 при добавлении небольших количеств третьего компонента, если коэффициенты активности компонентов описываются уравнениями (16.90). Уравнение (16.101) приводит к двум важным обобщениям, которые подтверждаются опытом [2]:

а) если третий компонент приблизительно одинаково растворим в 1 и 2, то

$$\alpha_{13} \approx \alpha_{23}, \tag{16.102}$$

и (16.101) можно приближенно записать в виде

$$\left(\frac{\delta T}{\delta x_3}\right)_c = -\frac{\alpha_{12}}{2\mathbf{R}}. \tag{16.103}$$

Но, согласно (16.55), $T_c = \alpha_{12}/2\mathbf{R}$, так что

$$\left(\frac{\delta T}{\delta x_3}\right)_c = -T_c < 0, \tag{16.104}$$

где T_c — критическая температура системы 1—2. Поэтому *введение третьего компонента, который в равной степени растворим в первых двух компонентах, понижает критическую температуру растворения, т. е. увеличивает их взаимную растворимость* [3];

б) если третий компонент намного менее растворим в одном из компонентов, чем в другом, например, если

$$\left.\begin{aligned}\alpha_{23} &\gg \alpha_{13};\\ \alpha_{13} &\gg \alpha_{12},\end{aligned}\right\} \tag{16.105}$$

так что компоненты 2 и 3 намного менее растворимы друг в друге, чем в веществе 1, то приближенно можно записать

$$\left(\frac{\delta T}{\delta x_3}\right)_c = \frac{1}{2}\frac{\alpha_{23}^2}{\mathbf{R}\alpha_{12}} > 0. \tag{16.106}$$

---

[1] I. Prigogine, цит. выше.

[2] Ср. Тиммерманс [45], стр. 280; Thesis (Brussels, 1911) стр. 99; см. также F. A. H. Schreinemakers, Heterogene Gleichgewichte, II, 3, (Brunswick, 1913).

[3] В этом случае, мы, конечно, имеем дело с верхней критической температурой растворения, ср. § 9.

Аналогичным образом, при

$$\left.\begin{aligned}\alpha_{13} &\gg \alpha_{23};\\ \alpha_{13} &\gg \alpha_{12}\end{aligned}\right\} \tag{16.107}$$

находим

$$\left(\frac{\delta T}{\delta x_3}\right)_c = \frac{1}{2}\frac{\alpha_{13}^2}{\mathbf{R}\alpha_{12}} > 0. \tag{16.108}$$

Поэтому добавление третьего компонента, который намного менее растворим в одном из первых двух компонентов, чем в другом, всегда повышает критическую температуру растворения, т. е. уменьшает взаимную растворимость.

В качестве примеров, подтверждающих эти правила, можно упомянуть следующие приводимые Тиммерсансом [1] случаи.

Критическая температура растворения системы вода — фенол равна 65° С. Добавление 1% нафталина повышает критическую температуру до 82° С. Нафталин растворим в феноле и нерастворим в воде.

Напротив, добавление 1% олеата натрия понижает критическую температуру до 43° С: олеат натрия очень хорошо растворим в обоих веществах.

Следующие вещества, являющиеся слабыми электролитами, приблизительно одинаково растворимыми в воде и в феноле, понижают или очень незначительно повышают критическую температуру: янтарная кислота, цианид ртути $Hg(CN)_2$, салициловая, винная и борная кислоты. Напротив, электролиты NaCl, KCl, KBr, KNO_2 $MgSO_4$, K_2SO_4 и $Ba(NO_3)_2$, хорошо растворимые в воде, но не в феноле, вызывают сильное повышение критической температуры; такое же влияние оказывают органические вещества, нерастворимые в воде: камфора, бензол, бензофенон, азобензол, антрахинон и гексаметиловый эфир меллитовой кислоты.

Эти примеры иллюстрируют общую применимость рассматриваемых качественных правил, которые фактически были доказаны выше только для строго регулярных растворов [2].

§ 14. СПИНОДАЛИ В РЕГУЛЯРНЫХ ТРОЙНЫХ РАСТВОРАХ

Хотя кривую сосуществования в тройной системе рассчитать очень трудно, рассчитать спинодаль совсем не сложно [3]. Если эта кривая известна, можно уже сделать некоторые общие заключения о природе фазовой диаграммы. Исследуем систему при постоянных T и p, но вместо уравнения (16.86) воспользуемся уравнением (16.72). Легко показать, что в регулярном тройном растворе свободная энергия определяется соотношением (см. (6.46), (16.90))

$$g(x_2, x_3) = \sum_i x_i\mu_i = \sum_i x_i\mu_i^0(T,p) + \sum_i x_i\mathbf{R}T\ln x_i + \\ + \alpha_{12}x_1x_2 + \alpha_{13}x_1x_3 + \alpha_{23}x_2x_3. \tag{16.109}$$

---

[1] Цит. выше.

[2] См. C. Wagner, цит. выше.

[3] J. L. Meijering. Philips Research Reports, 5, 333 (1950); 6, 183 (1951).

Если рассматривать x_1 как функцию x_2 и x_3, то

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2} &= -2\alpha_{12} + \mathbf{R}T\left(\frac{1}{x_2} - \frac{1}{x_1}\right);\\ \frac{\partial^2 g}{\partial x_3^2} &= -2\alpha_{13} + \mathbf{R}T\left(\frac{1}{x_3} + \frac{1}{x_1}\right);\\ \frac{\partial^2 g}{\partial x_2\,\partial x_3} &= \alpha_{23} - \alpha_{12} - \alpha_{13} + \frac{\mathbf{R}T}{x_1}.\end{aligned}\right\} \qquad (16.110)$$

Подставив значение этих величин в (16.72), получаем следующее уравнение для спинодали [1]:

$$Lx_1x_2x_3 + \mathbf{R}T(2\alpha_{12}x_1x_2 + 2\alpha_{13}x_1x_3 + 2\alpha_{23}x_2x_3) = (\mathbf{R}T)^2, \qquad (16.111)$$

где

$$L = \alpha_{12}^2 + \alpha_{13}^2 + \alpha_{23}^2 - 2\alpha_{12}\alpha_{13} - 2\alpha_{12}\alpha_{23} - 2\alpha_{13}\alpha_{23}. \qquad (16.112)$$

Удобно ввести безразмерные параметры

$$\alpha = \frac{\alpha_{12}}{\mathbf{R}T}; \quad \beta = \frac{\alpha_{13}}{\mathbf{R}T}; \quad \gamma = \frac{\alpha_{23}}{\mathbf{R}T}; \quad \lambda = \frac{L}{(\mathbf{R}T)^2} \qquad (16.113)$$

и придать уравнению спинодали следующую форму:

$$\lambda x_1x_2x_3 + 2\alpha x_1x_2 + 2\beta x_1x_3 + 2\gamma x_2x_3 = 1. \qquad (16.114)$$

Если, например, $\alpha = -10$, $\beta = 0$, $\gamma = 0$, это уравнение описывает замкнутую кривую внутри треугольника. При этих значениях коэффициентов качественно такой же вид будет иметь и кривая расслаивания. Существование подобных замкнутых областей (такая область наблюдается, например, в системе Cu — Au — Ni [2]) может поэтому быть объяснено с помощью теории регулярных растворов без введения какого-либо специфического «тройного» фактора.

---

[1] R. Haase. Zeit. Naturforschung, **5a**, 109 (1950); R. P. Scott. J. Chem. Phys., **17** 268, 279 (1949).

[2] Meijering, цит. выше.

ГЛАВА XVII

ТЕОРЕМЫ МОДЕРАЦИИ

§ 1. ОБЩИЕ ФОРМУЛЫ

В этой главе мы рассмотрим, что происходит при воздействии на систему, в результате которого система, первоначально находившаяся в состоянии устойчивого равновесия, переходит в соседнее неравновесное состояние. Так как начальное равновесное состояние по определению является устойчивым, система будет стремиться возвратиться в равновесное состояние. В этой главе мы рассмотрим только характер изменения термодинамических переменных во время возвращения выведенной из равновесия системы в состояние равновесия. Величины, характеризующие конечное состояние равновесия, которое в общем случае отличается от исходного состояния, будут обсуждены в следующей главе.

Теоремы, управляющие поведением систем, выведенных из состояния равновесия, называют *теоремами ограничения* или *теоремами модерации*.

Наиболее известной из термодинамических теорем модерации является принцип Ле Шателье — Брауна [1], который в формулировке Ле Шателье гласит:

> всякая система, находившаяся в состоянии химического равновесия, претерпевает в результате изменения одного из факторов, определяющих равновесие, такое изменение, которое, происходя само по себе, вызвало бы изменение рассматриваемого фактора в *противоположном* направлении.

Поскольку система как бы внутренне сопротивляется внешнему воздействию, говорят, что она ограничивает (модерирует) действие возмущающего (т. е. выводящего систему из равновесия) фактора.

В этой главе мы изучим применимость этого принципа, используя основное неравенство де Донде (3.29) [2].

Рассмотрим *систему* I, определяемую физическими переменными x и y (например, T и p) и химическими параметрами $n_1, \ldots, n_c$, и находящуюся в момент времени t в состоянии истинного химического равновесия. Тогда

$$\mathbf{A}^{\mathrm{I}}(x, y, n_1, \ldots, n_c) = 0, \tag{17.1}$$

и скорость реакции $\mathbf{v}^{\mathrm{I}}$ в системе равна нулю.

---

[1] H. Le Chatelier. Recherches sur les équilibres chimique (Paris, 1888); Annales des mines, **13**, 200 (1888); F. Braun. Zeit. physik. Chem. **1**, 259 (1887).

[2] Th. De Donder. Bull. Ac. Roy. Belg. (Cl. Sc.), **19**, 881 (1933); Affinity [9], стр. 96; P. Van Rysselberghe. Bull. Ac. Roy. Belg. (Cl. Sc), **21**, 1042 (1935).

Рассмотрим *другую* систему II, которую будем называть *возмущенной*. Ее состояние бесконечно мало отличается от состояния первой системы и характеризуется значениями переменных

$$x + \delta x; \quad y + \delta y; \quad n_1 + \delta n_1; \ldots; n_c + \delta n_c. \tag{17.2}$$

Сродство $\mathbf{A}^{\mathrm{II}}$ этой системы равно

$$\mathbf{A}^{\mathrm{II}} = \delta\mathbf{A} = \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial x}\delta x + \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial y}\delta y + \sum_{i=1}^{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial n_i}\delta n_i. \tag{17.3}$$

Если $\mathbf{v}^{\mathrm{II}}$ — скорость реакции во второй системе, то основное неравенство де Донде можно записать в виде

$$\delta\mathbf{A}\mathbf{v}^{\mathrm{II}} > 0. \tag{17.4}$$

Это неравенство позволяет легко определить область применимости принципа Ле Шателье. Мы начнем с рассмотрения двух характерных примеров.

§ 2. МОДЕРАЦИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ ПЕРЕМЕННЫХ

В этом параграфе мы рассмотрим модерацию[1] механических переменных p и V. Для этого рассмотрим состояние II, которое отличается от состояния I давлением и объемом, но характеризуется теми же значениями температуры и состава.

Если в I давление и объем равны p и V, то в II они будут равными $p + \delta p$ и $V + \delta V$.

Уравнения (4.64) и (4.60) немедленно приводят к

$$\delta\mathbf{A} = \left(\frac{\partial p}{\partial \xi}\right)_{T,V} (\delta V)_{T,n} = -\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p} (\delta p)_{T,n}. \tag{17.5}$$

Поэтому из (17.4) следует

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \xi}\right)_{T,V} (\delta V)_{T,n}\, \mathbf{v}^{\mathrm{II}} > 0 \tag{17.6}$$

или

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p} (\delta p)_{T,n}\, \mathbf{v}^{\mathrm{II}} < 0. \tag{17.7}$$

Таким образом, какова бы ни была реакция, протекающая в II, скорость реакции в момент времени t имеет тот же знак, что и произведение $\left(\frac{\partial p}{\partial \xi}\right)_{T,V} (\delta V)_{T,n}$, и противоположна по знаку произведению $\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p} (\delta p)_{T,n}$.

Заметим, что изменения $(\delta V)_{T,n}$ и $(\delta p)_{T,n}$ в устойчивой фазе всегда противоположны по знаку, так как условию механической устойчивости (15.41) можно придать вид

$$(\delta p)_{T,n} / (\delta V)_{T,n} < 0. \tag{17.8}$$

---

[1] Смысл термина «модерация», который редко используется в отечественной литературе, может быть вполне уяснен только после изучения этого параграфа. (*Прим. ред.*)

Вследствие этого (17.6) и (17.7) можно переписать следующим образом:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \xi}\right)_{T,V}\left(\frac{d\xi}{dt}\right)^{\mathrm{II}}(\delta p)_{T,n} < 0; \tag{17.9}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p}\left(\frac{d\xi}{dt}\right)^{\mathrm{II}}(\delta V)_{T,n} > 0. \tag{17.10}$$

Предположим теперь, что после возмущения система поддерживается при постоянных T и V. Тогда

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \xi}\right)_{T,V}\left(\frac{d\xi}{dt}\right)^{\mathrm{II}}_{T,V} = \left(\frac{dp}{dt}\right)_{T,V} \tag{17.11}$$

и

$$\boxed{(\delta p)_{T,n}\left(\frac{dp}{dt}\right)_{T,V} < 0.} \tag{17.12}$$

Поэтому, если первоначальное возмущение давления δp было положительным, то реакция протекает в таком направлении, в котором $(dp/dt)_{T,V}$ отрицательно.

Следовательно, в возмущенной и не находящейся в состоянии химического равновесия системе, поддерживаемой при постоянных T и V, реакция самопроизвольно протекает в направлении, приближающем давление к его первоначальному равновесному значению. Коротко говорят, что *система проявляет свойство модерации давления.*

Если же реакция протекает в условиях постоянных T и p, из (17.10) немедленно следует, что

$$\boxed{(\delta V)_{T,n}\left(\frac{dV}{dt}\right)_{T,p} > 0.} \tag{17.13}$$

Это означает, что изменение объема, вызываемое реакцией, имеет тот же знак, что и первоначальное возмущение, т. е. *при постоянных T и p модерации объема не наблюдается.* Иными словами, если давление и объем системы в результате возмущения изменены и затем давление поддерживается постоянным и равным возмущенному значению, то реакция протекает в таком направлении, что объем продолжает изменяться в направлении первоначального возмущения. Если первоначальное возмущение сводилось к увеличению давления и уменьшению объема, то, если давление поддерживается равным этому возмущенному значению, реакция будет протекать в направлении, приводящем к дальнейшему уменьшению объема до тех пор, пока не будет достигнуто новое положение равновесия. Этот результат можно вывести и из факта наличия модерации давления. Действительно, в соответствии с первоначальным возрастанием давления реакция будет стремиться протекать в направлении, приводящем к понижению давления. Если же давление поддерживается постоянным и равным этому более высокому значению, реакция будет продолжаться в том же направлении, и поэтому прежде чем будет достигнуто равновесие, должно произойти дальнейшее уменьшение объема.

Предположим, наконец, что после возмущения система адиабатически изолирована, однако температура ее остается постоянной. Из (2.13) при $dQ = 0$ и $dT = 0$ следует

$$\mathrm{v}^{\mathrm{II}} = \left(\frac{d\xi}{dt}\right)^{\mathrm{II}} = -\frac{h_{T,\xi}}{h_{T,p}}\left(\frac{dp}{dt}\right)_{T,U}. \tag{17.14}$$

Тогда (17.7) приводит к условию

$$h_{T,\xi}\frac{v_{T,p}}{h_{T,p}}(\delta p)_{T,n}\left(\frac{dp}{dt}\right)_{T,U} > 0. \tag{17.15}$$

Скрытая теплота сжатия $h_{T,\xi}$ равна $-T(\partial V/\partial T)_{p,\xi}$ (см. (4.42)) и, кроме того, в соответствии с (4.69) $v_{T,p}$ и $p_{T,V}$ имеют одинаковый знак. Поэтому

$$\frac{p_{T,V}}{h_{T,p}}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,\xi}(\delta p)_{T,n}\left(\frac{dp}{dt}\right)_{T,U} < 0. \tag{17.16}$$

Следовательно, модерация давления проявляется в системе лишь в том случае, когда величина $\frac{p_{T,V}}{h_{T,p}}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,\xi}$ или, записывая полностью, $\frac{(\partial p/\partial\xi)_{T,V}}{(\partial H/\partial\xi)_{T,p}}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,\xi}$ положительна. На практике $(\partial V/\partial T)_{p,\xi}$ обычно положительна, так что изменение энтальпии при постоянных T и p и изменение давления при протекании реакции при постоянных T и V должны иметь одинаковые знаки.

Это означает, что для поддержания системы при постоянной температуре теплота реакции и теплота сжатия (или теплота расширения) должны взаимно компенсироваться. Если первоначальное возмущение сводится к повышению давления, то модерация будет наблюдаться только в том случае, когда реакция, возбуждаемая в системе, такова, что скрытая теплота расширения покрывается экзотермическим эффектом реакции. Реакция поэтому должна быть экзотермической ($h_{T,p} < 0$) и в то же время сопровождаться уменьшением давления при протекании ее в условиях постоянного объема ($p_{T,V} < 0$). Если бы реакция была эндотермична, то изотермические условия можно было бы сохранить только за счет дальнейшего возрастания давления.

Используя уравнения (2.7), (4.41) и (17.6), можно получить аналогичную теорему, определяющую условия, при которых возможна модерация объема. Адиабатическая и изотермическая система обнаруживает модерацию объема, если величина

$$\frac{v_{T,p}}{u_{T,V}}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,\xi} \tag{17.17}$$

положительна. Поскольку $(\partial p/\partial T)_{V,\xi}$ чаще всего положительна, это обычно означает, что $(\partial V/\partial\xi)_{T,p}$ и $(\partial U/\partial\xi)_{T,V}$ должны иметь одинаковые знаки.

Из изложенного ясно, что решение вопроса о том, проявляются ли в системе явления модерации, зависит от условий, в которых протекает реакция в возмущенной системе.

§ 3. МОДЕРАЦИЯ СОСТАВА

Мы уже знаем, что в закрытой системе, находящейся в состоянии устойчивого химического равновесия, возмущение, состоящее в изменении мольной доли компонента i (и одновременном изменении всех других мольных долей), приводит к реакции, стремящейся восстановить нарушенный равновесный состав. Сложнее обстоит дело в случае открытой системы, когда состав изменяется за счет введения или удаления одного из компонентов. В этом случае возмущение может состоять в изменении числа молей n_i компонента i при постоянных T и p. Тогда для сродства

в возмущенной системе можно записать

$$\delta \mathbf{A} = \left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial n_i}\right)_{T,p,\,n_j} \delta n_i. \tag{17.18}$$

С другой стороны, из (1.40′) следует, что в возмущенной системе

$$\left(\frac{d\xi}{dt}\right)^{\text{II}} = \frac{1}{\nu_i}\left(\frac{dn_i}{dt}\right)^{\text{II}},$$

вследствие чего неравенство (17.4) приобретает вид

$$\frac{1}{\nu_i}\left(\frac{dn_i}{dt}\right)(\delta n_i)_{T,p}\left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial n_i}\right)_{T,p} > 0. \tag{17.19}$$

Знаки $(\delta n_i)_{T,\,p}$ и (dn_i/dt) будут противоположны, т. е. в системе будет проявляться модерация по отношению к прибавлению или удалению компонента i, лишь при условии

$$\frac{1}{\nu_i}\left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial n_i}\right)_{T,p} < 0.$$

Исследуем это условие более подробно. Это легко сделать, исходя из соотношения

$$\left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial n_i}\right)_{T,p} = -\sum_j \nu_j \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial n_i}\right)_{T,p} = -\sum_j \nu_j \mu_{ij}. \tag{17.20}$$

Согласно (6.55),

$$\mu_{ii} = -\frac{1}{n_i}\sum_j{}' \mu_{ij} n_j, \tag{17.21}$$

где символ Σ' означает, что суммирование проводится по всем j, *кроме* $j = i$. Уравнению (17.20) можно придать вид

$$\left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial n_i}\right)_{T,p} = -\sum_j{}' \nu_j \mu_{ij} - \nu_i \mu_{ii}$$

или, используя (17.21),

$$\left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial n_i}\right)_{T,p} = -\sum_j{}' \left(\nu_j \mu_{ij} - \frac{\nu_i n_j}{n_i}\mu_{ij}\right) = -\sum_j{}' \mu_{ij} n_j \left(\frac{\nu_j}{n_j} - \frac{\nu_i}{n_i}\right). \tag{17.22}$$

Поскольку член с $i = j$ при суммировании исчезает, далее нет необходимости различать Σ' и Σ. Поэтому

$$\left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial n_i}\right)_{T,p} = -\sum_j \mu_{ij} n_j \left(\frac{\nu_j}{n_j} - \frac{\nu_i}{n_i}\right). \tag{17.23}$$

Это уравнение означает, что для того, *чтобы в системе проявлялись свойства модерации, недостаточно, чтобы начальное состояние системы было состоянием устойчивого химического равновесия.* Действительно, для того, чтобы невозмущенное состояние было устойчивым, все μ_{ij} с $i \neq j$ должны быть отрицательными. Однако условие (17.19) не удовлетворяется автоматически соотношением (17.23), поскольку $(\partial \mathbf{A}/\partial n_i)_{T,\,p}$, согласно (17.23), может иметь любой знак в зависимости от относительных величин стехиометрических коэффициентов ν_j и чисел молей n_j.

Мы рассмотрим более подробно только случай *идеальной системы*, для которой (см. (7.7))

$$\frac{1}{\nu_i}\left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,p} = \frac{RT}{\nu_i}\left(\frac{\nu}{n} - \frac{\nu_i}{n_i}\right), \tag{17.24}$$

где, как и ранее,

$$\nu = \sum_i \nu_i.$$

Условием модерации, следовательно, является

$$\frac{1}{\nu_i}\left(\frac{\nu}{n} - \frac{\nu_i}{\nu_i}\right) < 0,$$

или

$$\frac{1}{n_i} > \frac{\nu}{\nu_i}\frac{1}{n}, \tag{17.25}$$

или

$$\frac{1}{x_i} > \frac{\nu}{\nu_i}.$$

Выполнение этого условия зависит не только от рассматриваемой реакции (т. е. от значений ν и ν_i), но и от мольной доли компонента i в смеси.

Отметим, в частности, что при $\nu = 0$ это условие всегда выполнено. *Поэтому модерация состава при добавлении или удалении одного из компонентов при постоянных T и p свойственна всем реакциям, протекающим в идеальной системе без изменения числа молей* ($\nu = 0$).

Модерация состава в идеальной системе проявляется также в следующих двух частных случаях: а) ν_i и ν имеют противоположные знаки; б) ν_i и ν имеют одинаковые знаки, но $\nu / \nu_i < 1$.

Поведение систем в других случаях можно проиллюстрировать примером. Для реакции синтеза аммиака

$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3,$$

$$\nu_{N_2} = -1; \quad \nu_{H_2} = -3; \quad \nu_{NH_3} = +2 \text{ и } \nu = -2.$$

Рассматривая модерацию по отношению к добавлению азота, видим, что условием модерации является

$$x_{N_2} < +\frac{1}{2}.$$

Поэтому, если мольная доля N_2 в системе не превышает 0,5, введение в систему при постоянных T и p небольшого количества азота приводит к некоторому смещению реакции в направлении образования аммиака. Однако если смесь содержит много азота ($x_{N_2} > 0{,}5$), то добавление небольшого количества азота приводит к дальнейшей диссоциации аммиака. И, напротив, если удалить небольшое количество азота, реакция будет протекать в обратном направлении и содержание азота в процессе приближения к равновесию еще более уменьшится [1].

В то же время, рассматривая возможность модерации по отношению к добавлению аммиака, найдем, что условие модерации $1 / x_{NH_3} > -1$

[1] Ср. K. Posthumus. Rec. trav. chim., **52**, 25 (1933); J. E. Verschaffelt. Nat. Tijd., **15**, 146 (1933); J. M. Bijvoet. Chem. Weekbl., **30**, 742 (1933); A. Sloof. Rec. trav. chim., **60**, 349 (1941).

выполняется всегда. Возмущение равновесия посредством добавления небольшого количества аммиака всегда приводит к дополнительному образованию азота и водорода.

Таким же образом можно рассмотреть реакции, протекающие в растворах. При этом можно показать, что в идеальном разбавленном растворе всегда наблюдается модерация при добавлении (или удалении) небольшого количества одного из участвующих в реакции растворенных веществ. Это следует из того, что в очень разбавленном растворе n_i мало по сравнению с n, так что ν / n пренебрежимо мало по сравнению с ν_i / n_i, если ν_i не равно нулю.

Подобным же способом можно рассмотреть модерацию мольных долей [1], а также модерацию состава [2] при постоянных T и V.

§ 4. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНИМОСТИ ПРИНЦИПА ЛЕ ШАТЕЛЬЕ — БРАУНА

Из изложенного выше видно, что в некоторых важных случаях принцип Ле Шателье — Брауна не выполняется. Многие исследователи пытались придать этому принципу совершенно общую форму, однако такая форма, если она вообще существует, по необходимости должна быть очень сложна [3]. Поэтому кажется более логичным обсуждать возникающие в связи с этим проблемы в терминах соответствующей теоремы модерации, которая дает однозначный ответ и которую можно вывести из основного неравенства $\mathbf{A}\nu > 0$.

В таком смысле это неравенство можно рассматривать как наиболее общую формулировку принципа Ле Шателье — Брауна.

Интересно, что системы, в которых протекают необратимые изменения, при некоторых условиях также могут подчиняться теоремам модерации [4].

---

[1] H. Le Chatelier. C. R., **196**, 1756 (1933); R. Etienne, C. R. **196**, 1887 (1933); I. Prigogine, Bull. Ac. Roy. Belg. (Cl. Sc.), **29**, 695 (1943).

[2] J. E. Verschaffelt. Bull. Ac. Roy. Belg. (Cl. Sc.), **31**, 201 (1945).

[3] Ср., напр., Шоттки [42], стр. 486; J. E. Verschaffelt, Wis-en Naturkundige Tijdschrift, **7**, 190 (1935).

[4] И. Пригожин [37].

ГЛАВА XVIII

СМЕЩЕНИЯ ВДОЛЬ ЛИНИИ РАВНОВЕСИЯ

§ 1. СМЕЩЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ В ЗАКРЫТЫХ СИСТЕМАХ. ТЕОРЕМЫ ВАНТ-ГОФФА И ЛЕ ШАТЕЛЬЕ

Рассмотрим две системы, находящиеся в состоянии равновесия и различающиеся между собой значениями внешних параметров x, y (например, T и p), а также значениями переменных $n_1, \ldots, n_c$. Эти две системы можно рассматривать как начальное и конечное состояния равновесия, переход между которыми происходит вследствие некоторого возмущения, подобного тем, которые были рассмотрены в предыдущей главе.

Исследуем изменение или смещение термодинамического равновесия при переходе от одной системы к другой. Прежде всего сравним две *закрытые* системы, содержащие первоначально одинаковые количества различных компонентов, но различающиеся конечными равновесными значениями T, p, ξ.

Пусть состояние этих двух систем описывается следующими независимыми переменными:

$$\begin{array}{lccc} \text{система I:} & p & T & \xi \\ \text{система II:} & p+\delta p & T+\delta T & \xi+\delta\xi. \end{array}$$

Количество молей каждого компонента равно n_i в первой системе и $n_i + \delta n_i$ во второй, причем

$$\delta n_i = \nu_i \delta\xi. \tag{18.1}$$

Так как сродство для обеих систем равно нулю, то и его изменение при переходе от I к II также должно быть равно нулю:

$$\delta A = 0.$$

Следовательно, в соответствии с (4.60) [1],

$$-\frac{h_{T,p}}{T}\delta T + v_{T,p}\delta p - a_{T,p}\delta\xi = 0, \tag{18.2}$$

откуда

$$\left(\frac{\delta\xi}{\delta T}\right)_p = -\frac{h_{T,p}}{T a_{T,p}}; \tag{18.3}$$

$$\left(\frac{\delta\xi}{\delta p}\right)_T = \frac{v_{T,p}}{a_{T,p}}; \tag{18.4}$$

---

[1] В настоящей главе мы широко пользуемся сокращениями: $(\partial H/\partial\xi)_{T,p} = h_{T,p}$; $(\partial V/\partial\xi)_{T,p} = v_{T,p}$; $(\partial A/\partial\xi)_{T,p} = a_{T,p}$.

$$\left(\frac{\delta p}{\delta T}\right)_{\xi} = \frac{h_{T,p}}{T v_{T,p}}. \tag{18.5}$$

Соотношение (18.5) аналогично уравнению Клаузиуса — Клапейрона (14.4).

Если рассматриваемое равновесие устойчиво, то

$$a_{T,\,p} < 0, \tag{18.6}$$

и (18.3) означает, что, если реакция экзотермична ($h_{T,\,p} < 0$), повышение температуры ($\delta T > 0$) смещает положение равновесия реакции влево ($\delta\xi < 0$). Если же реакция является эндотермической ($h_{T,\,p} > 0$), повышение температуры сдвигает положение равновесия реакции вправо ($\delta\xi > 0$) (*теорема Вант-Гоффа*). Эта общая формула впервые была получена де Донде[1], но позднее была вновь найдена Шоттки, Улихом и Вагнером[2].

Подобным же образом (18.4) означает, что, если реакция идет с увеличением объема ($v_{T,\,p} > 0$), повышение давления ($\delta p > 0$) уменьшает степень полноты реакции ($\delta\xi < 0$); соответственно при отрицательной величине $v_{T,\,p}$ увеличение давления повышает равновесное значение степени полноты реакции (*теорема Ле Шателье*).

§ 2. СМЕЩЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ В ОТКРЫТЫХ СИСТЕМАХ

Рассмотрим две однофазные открытые системы со следующими значениями независимых переменных:

система I: $T \quad p \quad n_1 \ldots \quad n_c$

система II: $T+\delta T \quad p+\delta p \quad n_1+\delta n_1 \ldots \quad n_c+\delta n_c$.

От уравнения (18.2) теперь необходимо перейти к

$$-\frac{h_{T,p}}{T}\delta T + v_{T,p}\delta p - \sum_i \left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial n_i}\right)_{T,p} \delta n_i = 0. \tag{18.7}$$

Ранее мы уже получили выражение (см. (17.24)) для $(\partial \mathbf{A}/\partial n_i)_{T,\,p}$ в идеальной системе. В этом частном случае (18.7) принимает вид

$$-\frac{h_{T,p}}{T}\delta T + v_{T,p}\delta p + \mathbf{R}T \sum_i \left(\frac{\nu_i}{n_i} - \frac{\nu}{n}\right)\delta n_i = 0. \tag{18.8}$$

Если предположить, что рассматриваемые системы отличаются лишь значениями p и n_j, то

$$\frac{\delta n_j}{\delta p} = -\frac{v_{T,p}}{\mathbf{R}T}\frac{1}{\dfrac{\nu_j}{n_j} - \dfrac{\nu}{n}}. \tag{18.9}$$

Таким же образом, предполагая, что при переходе от I к II изменяются лишь две из $c+2$ переменных p, T, $n_1, \ldots, n_c$, можно получить ряд других, аналогичных (18.9), соотношений.

Прежде всего рассмотрим более детально уравнение (18.9). Пусть система является идеальным раствором и $v_{T,\,p} > 0$. Нам необходимо определить знак выражения $\left(\dfrac{\nu_j}{n_j} - \dfrac{\nu}{n}\right)$.

---

[1] Th. De Donder, C. R. **180**, 1334 (1925); [6], стр. 47.

[2] Шоттки, Улих и Вагнер [42], стр. 492.

Для простой реакции

$$A + B \rightarrow C + D,$$

$$\nu_A = -1; \qquad \nu = 0;$$

$$\frac{\nu_A}{n_A} - \frac{\nu}{n} = -\frac{1}{n_A} < 0,$$

и, следовательно,

$$\delta n_A / \delta p > 0, \tag{18.10}$$

т. е., если мы хотим сохранить равновесие, не изменяя чисел молей ни одного из компонентов, кроме A, то увеличение давления ($\delta p > 0$) при постоянной температуре должно сопровождаться увеличением числа молей компонента A.

Но при более сложном стехиометрическом уравнении реакции, например в случае

$$C \rightarrow A + 2B, \tag{18.11}$$

знак $\delta n_A / \delta p$ зависит уже не только от стехиометрических коэффициентов, но и от относительных концентраций компонентов. Так, для (18.11)

$$\nu_A = +1, \qquad \nu = +2$$

и

$$\frac{\nu_A}{n_A} - \frac{\nu}{n} = \frac{1}{n_A} - \frac{2}{n_A + n_B + n_C} = \frac{1}{n_A}(1 - 2x_A).$$

Знак $\delta n_A / \delta p$ зависит, следовательно, от того, превышает ли мольная доля A величину 0,5.

Отметим, что в открытой системе изменение количества компонента i может быть обусловлено двумя причинами: во-первых, изменением $\delta\xi$ степени полноты реакции, что изменяет n_i на величину $\nu_i\delta\xi$, и, во-вторых, переносом вещества $\delta_e n_i$ во внешнюю среду или из нее, т. е.

$$\delta n_i = \nu_i \delta\xi + \delta_e n_i. \tag{18.12}$$

Поскольку при $\delta n_i = \nu_i \delta\xi$

$$\sum_i \frac{\partial A}{\partial n_i} \delta n_i = \left(\sum_i \frac{\partial A}{\partial n_i} \nu_i \right) \delta\xi = \frac{\partial A}{\partial \xi} \delta\xi \,^{1},$$

то уравнение (18.7) можно записать в виде

$$-\frac{h_{T,p}}{T} \delta T + v_{T,p} \delta p - \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,p} \delta_e n_i - \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T,p} \delta\xi = 0, \tag{18.13}$$

---

[1] В оригинале вместо этого уравнения приведено

$$\sum_i \frac{\partial A}{\partial n_i} \delta n_i = \frac{\partial A}{\partial \xi} \sum_i \frac{\partial n_i}{\nu_i} = \frac{\partial A}{\partial \xi} \delta\xi,$$

что неверно, так как

$$\left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{p,\, T,\, n_j} \neq \frac{1}{\nu_i} \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{p,\, T} \quad \text{и} \quad \sum_i \frac{\delta n_i}{\nu_i} \neq \delta\xi. \quad (\textit{Прим. ред.}).$$

и для идеальной системы (ср. (18.8))

$$-\frac{h_{T,p}}{T}\delta T + v_{T,p}\delta p + \mathbf{R}T\sum_i\left(\frac{\nu_i}{n_i}-\frac{\nu}{n}\right)\delta_e n_i - a_{T,p}\delta\xi = 0. \quad (18.14)$$

Если от нуля отличны только $\delta_e n_j$ и $\delta\xi$, то

$$\frac{\delta\xi}{\delta_e n_j} = \frac{\mathbf{R}T}{a_{T,p}}\left(\frac{\nu_j}{n_j}-\frac{\nu}{n}\right). \quad (18.15)$$

Это соотношение позволяет определить, каким образом влияет на положение равновесия реакции в идеальной системе введение в систему некоторого количества $\delta_e n_j$ одного из компонентов. Исследование знака правой части этого уравнения проводится так же, как в ранее рассмотренных случаях.

§ 3. СМЕЩЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ. ПЕРЕХОД КОМПОНЕНТА ИЗ ОДНОЙ ФАЗЫ В ДРУГУЮ

Рассмотрим двухфазную c-компонентную систему. Параметры, характеризующие первую и вторую фазы, будем отмечать соответственно одним и двумя штрихами. Сродство процесса перехода компонента i из одной фазы в другую равно (см. (6.73) и (7.63))

$$\mathbf{A}_i = \mu_i' - \mu_i'' = \mu_i^{\ominus\prime} - \mu_i^{\ominus\prime\prime} + \mathbf{R}T\ln\frac{x_i'\gamma_i'}{x_i''\gamma_i''} =$$

$$= \mathbf{R}T\ln K_i(T,p) + \mathbf{R}T\ln\frac{x_i'\gamma_i'}{x_i''\gamma_i''}, \quad (18.16)$$

где введено обозначение

$$\mu_i^{\ominus\prime} - \mu_i^{\ominus\prime\prime} = \mathbf{R}T\ln K_i. \quad (18.17)$$

Положив сродство равным нулю, получим общую форму закона распределения Нернста (7.42)

$$\frac{x_i''\gamma_i''}{x_i'\gamma_i'} = K_i(T,p). \quad (18.18)$$

Константа K_i обладает свойствами обычной константы равновесия, выражаемыми, например, (7.36) и (7.37). Поэтому, исходя из (18.16), можно записать

$$\delta\frac{\mathbf{A}_i}{T} = \mathbf{R}\frac{\partial\ln K_i}{\partial T}\delta T + \mathbf{R}\frac{\partial\ln K_i}{\partial p}\delta p + \mathbf{R}\delta\ln\frac{x_i'\gamma_i'}{x_i''\gamma_i''} =$$

$$= \frac{(h_{T,p}^{\ominus})_i}{T^2}\delta T - \frac{(v_{T,p}^{\ominus})_i}{T}\delta p + \mathbf{R}\delta\ln\frac{x_i'\gamma_i'}{x_i''\gamma_i''}. \quad (18.19)$$

При смещении вдоль линии равновесия это выражение должно быть равно нулю. Значение этой формулы определяется тем, что стандартно

изменение энтальпии переноса из одной фазы в другую $h^{\ominus}_{T,p}$ и соответствующее стандартное изменение объема $v^{\ominus}_{T,p}$ являются функциями только от T и p и *не зависят от состава фаз.*

В качестве примера можно рассмотреть двойную систему, в которой компонент 2 находится только в одной из фаз, например во второй. Тогда первой фазой является чистый компонент 1, и, следовательно, $x_1' = 1$, $\gamma_1' = 1$. В этом случае надлежит рассмотреть только сродство процесса переноса компонента 1. Сравним два равновесных состояния. Начальному состоянию припишем параметры T^0, p^0, $(x_1'')^0$, конечному — T, p, x_1''.

Интегрируя (18.19) между двумя этими состояниями и принимая во внимание, что A_1 равно нулю в обоих состояниях, получаем

$$\ln \frac{x_1'' \gamma_1''}{(x_1'')^0 (\gamma_1'')^0} = \int_{T^0}^{T} \frac{(h^{\ominus}_{T,p})_1}{RT^2}\, dT - \frac{1}{RT} \int_{p^0}^{p} (v^{\ominus}_{T,p})_1\, dp. \qquad (18.19')$$

Выберем в качестве начального состояние чистого компонента 1, так что

$$(x_1'')^0 = (\gamma_1'')^0 = 1. \qquad (18.20)$$

При этом (18.19′) сводится к

$$\ln x_1'' \gamma_1'' = \int_{T^0}^{T} \frac{(h^{0}_{T,p})_1}{RT^2}\, dT - \frac{1}{RT} \int_{p^0}^{p} (v^{0}_{T,p})_1\, dp, \qquad (18.20')$$

где индекс $\ominus$ заменен на ^{0}, так как в качестве стандартной системы сравнения мы выбрали чистое вещество 1 (ср. гл. XXI).

Для равновесного смещения, происходящего при *постоянном давлении* ($p = p^0$), можно записать

$$\ln x_1'' \gamma_1'' = \int_{T^0}^{T} \frac{(h^{0}_{T,p})_1}{RT^2}\, dT. \qquad (18.21)$$

Для равновесного смещения при *постоянной температуре* ($T = T^0$) таким же способом получим

$$\ln x_1'' \gamma_1'' = -\frac{1}{RT} \int_{p^0}^{p} (v^{0}_{T,p})_1\, dp. \qquad (18.22)$$

§ 4. СУБЛИМАЦИЯ

Рассмотрим двухфазную систему, в которой твердая фаза состоит из кристаллов компонента 1, а газовая фаза является смесью компонентов 1 и 2. За начальное состояние примем чистый компонент 1 при давлении p^0; температуру, при которой кристаллы компонента 1 находятся в истинном равновесии с его паром при давлении p^0, обозначим T_1^0.

Применим теперь к равновесному смещению, протекающему в этой системе при постоянном давлении, уравнение (18.21). В рассматриваемом примере $(h^0_{T,p})_1$ есть изменение энтальпии, соответствующее переходу компонента 1 из кристаллического состояния в состояние идеального газа, или, более точно, в состояние идеальной газовой смеси компонентов 1 и 2, т. е. скрытая теплота сублимации $\Delta_s h_1$ (если отвлечься от небольшой поправки на неидеальность газа).

Если принять, что $\Delta_s h_1$ в рассматриваемом температурном интервале не зависит от T, то интегрирование (18.21) приводит к простой формуле

$$\ln x_1^{\text{г}} = -\frac{\Delta_s h_1}{\mathbf{R}}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^0}\right). \qquad (18.23)$$

Это уравнение определяет кривую сосуществования при постоянном давлении кристаллов 1 с паровой фазой, являющейся смесью компонентов 1 и 2.

Точно таким же способом можно получить кривую сосуществования кристаллов компонента 2 и двухкомпонентного пара:

$$\ln x_2^{\text{г}} = -\frac{\Delta_s h_2}{\mathbf{R}}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_2^0}\right). \qquad (18.23')$$

Здесь $\Delta_s h_2$ — теплота сублимации компонента 2 и T_2^0 — температура, при которой равновесное давление пара 2 равно p^0.

На рис. 18.1 схематически изображены кривые сосуществования, определяемые (18.23) (кривая AB) и (18.23′) (кривая DC). В точке пере-

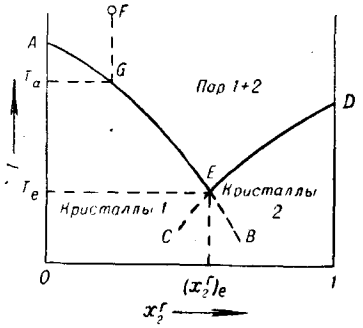


Рис. 18.1. Температуры сублимации и эвтектическая точка смеси паров при p = const.

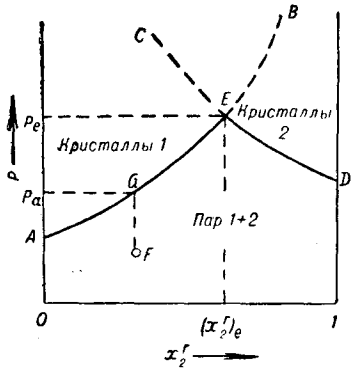


Рис. 18.2. Давление сублимации и эвтектическая точка смеси паров при T = const.

сечения (E) этих кривых сосуществуют, находясь в истинном равновесии, кристаллы 1, кристаллы 2 и пар. Таким образом, точка E обладает свойствами, аналогичными свойствам эвтектической точки в случае равновесия раствор — кристалл (ср. с рис. 13.4), и поэтому называется *эвтектической точкой пара.*

Если рассмотреть газовую систему в условиях, представленных на рис. 18.1 точкой F, то кристаллизация компонента 1 начинается при понижении температуры до T_a. При этом пар обогащается компонентом 2, и по мере понижения температуры его состав изменяется по линии GE. По достижении точки E происходит кристаллизация обоих компонентов. Координаты этой точки T_e и $(x_2^{\text{г}})_e$ определяются совместным решением уравнений (18.23) и (18.23′), при этом, разумеется, необходимо учесть, что $x_1^{\text{г}} = 1 - x_2^{\text{г}}$.

Рассмотрим теперь для той же системы равновесное смещение при постоянной температуре. Выберем в качестве начального состояния чистый компонент 1 при температуре T^0. Пусть p_1^0 — давление, при котором кристалл 1 и пар 1 сосуществуют при температуре T^0, т. е. давление насыщенного пара 1 при температуре T^0. Применяя (18.22) к равновесному сме-

щению при постоянной температуре, можно пренебречь объемом твердой фазы и принять

$$(\overset{0}{v}_{T,\,p})_1 = v_1^{\mathrm{r,\,id}} - v_1^{\mathrm{т}} \approx \mathbf{R}T/p, \tag{18.24}$$

после чего (18.22) приводит к

$$p = \frac{\overset{0}{p}_1}{x_1^{\mathrm{r}}\gamma_1^{\mathrm{r}}}. \tag{18.25}$$

Если допустить, что газовая фаза идеальна, уравнение (18.25) упрощается до

$$p = \frac{\overset{0}{p}_1}{x_1^{\mathrm{r}}}. \tag{18.26}$$

Это приближенное соотношение определяет при данной температуре линию сосуществования кристаллов 1 с паровой фазой, являющейся идеальной газовой смесью 1 и 2.

Аналогичным образом линия сосуществования кристаллов компонента 2 с идеальной газовой смесью определяется уравнением

$$p = \frac{\overset{0}{p}_2}{x_2^{\mathrm{r}}}. \tag{18.26'}$$

Эти линии сосуществования схематически изображены на рис. 18.2. В эвтектической точке E удовлетворяются оба уравнения, поэтому

$$p_e = \overset{0}{p}_1 + \overset{0}{p}_2;$$

$$(x_2^{\mathrm{r}})_e = \frac{\overset{0}{p}_2}{p^0_1 + p^0_2}. \tag{18.27}$$

§ 5. ПЕРЕНОС ДВУХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ ОДНОЙ ФАЗЫ В ДРУГУЮ

Результаты предыдущего параграфа можно распространить на двойную систему, в которой оба компонента могут переходить из одной фазы в другую.

Уравнение (18.19) можно применить порознь к обоим компонентам. Проинтегрируем $\delta(\mathbf{A}_1/T)$ от начального состояния T_1', p_1', $(x_1')^0 = 1$, $(x_1'')^0 = 1$, соответствующего равновесию между фазами, когда обе они состоят из чистого компонента 1, до конечного равновесного состояния T, p, x_1', x_1''. В начальном состоянии $(\gamma_1')^0 = 1$, $(\gamma_1'')^0 = 1$, кроме того, $\mathbf{A}_1 = \overset{0}{\mathbf{A}}_1 = 0$. Отсюда

$$\ln\frac{x_1''\gamma_1''}{x_1'\gamma_1'} = \int_{T_1^0}^{T} \frac{(\overset{0}{h}_{T,\,p})_1}{\mathbf{R}T^2}\,dT - \frac{1}{\mathbf{R}T}\int_{p_1^0}^{p} (\overset{0}{v}_{T,\,p})_1\,dp. \tag{18.28}$$

Интегрируя (18.19) от начального состояния, соответствующего чистому компоненту 2, получим такое же уравнение для второго компонента:

$$\ln \frac{x_2'' \gamma_2''}{x_2' \gamma_2'} = \int_{T_2^0}^{T} \frac{(h^0_{T,p})_2}{RT^2} dT - \frac{1}{RT} \int_{p_2^0}^{p} (v^0_{T,p})_2 \, dp. \qquad (18.29)$$

В обоих случаях $h_{T,p}$ и $v_{T,p}$ относятся к переносу компонента из первой фазы во вторую, т. е.

$$\left.\begin{aligned} (h^0_{T,p})_1 &= \Delta'' h_1^0; \\ (h^0_{T,p})_2 &= \Delta'' h_2^0, \end{aligned}\right\} \qquad (18.30)$$

где $\Delta'' h^0$ — скрытая теплота переноса *чистого компонента* из первой фазы во вторую.

Можно принять $p_1^0 = p_2^0 = p^0$, где p^0 — некоторое произвольное давление (например, 1 *атм*). Тогда T_1^0 будет отвечающей этому давлению температурой сосуществования двух фаз чистого компонента 1. Аналогично, T_2^0 есть температура сосуществования двух фаз чистого компонента 2 при давлении p^0. Учитывая, что $x_1 = 1 - x_2$ для каждой из фаз, можно выразить x_2'' и x_2' как функции от T и p.

Предположим, что обе фазы идеальны, а скрытые теплоты не зависят от температуры. Вводя обозначения

$$\lambda_1 = \frac{\Delta'' h_1^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^0} \right); \qquad (18.31)$$

$$-\lambda_2 = \frac{\Delta'' h_2^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_2^0} \right) \qquad (18.32)$$

и применяя (18.28) и (18.29) к совокупности равновесных состояний при постоянном давлении, получим

$$1 - x_2'' = (1 - x_2') e^{-\lambda_1};$$

$$x_2'' = x_2' e^{\lambda_2}$$

или

$$x_2'' = \frac{e^{\lambda_1} - 1}{e^{\lambda_1} - e^{-\lambda_2}}; \qquad (18.33)$$

$$x_2' = \frac{e^{\lambda_1} - 1}{e^{\lambda_1 + \lambda_2} - 1}. \qquad (18.34)$$

Эти соотношения были получены ван Лааром. Они, в частности, могут быть применены для следующих целей:

а) для расчета кривых испарения и конденсации двойного раствора;

б) для расчета кривых ликвидуса и солидуса в системах, образующих непрерывный ряд смешанных кристаллов.

Примеры применения этих формул будут приведены в главах XXI и XXIII. Читатель, интересующийся распространением этих формул на тройные системы, может обратиться к работе Зельтца [1].

§ 6. ТЕОРЕМЫ ГИББСА — КОНОВАЛОВА

В настоящем параграфе мы исследуем дифференциальные соотношения, которым должны удовлетворять двухфазные двойные системы, подобные рассмотренным в предыдущем параграфе.

Значения сродства для процессов переноса компонентов 1 и 2 из первой фазы во вторую определяются выражениями

$$\left.\begin{aligned} \mathbf{A}_1 &= \mu_1'(T, p, x_2') - \mu_1''(T, p, x_2''); \\ \mathbf{A}_2 &= \mu_2'(T, p, x_2') - \mu_2''(T, p, x_2''). \end{aligned}\right\} \tag{18.35}$$

Дифференциалы химических потенциалов определяются (6.32) и (6.28) и имеют форму

$$\delta\frac{\mu}{T} = -\frac{h}{T^2}\delta T + \frac{v}{T}\delta p + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial\mu}{\partial x}\right)\delta x, \tag{18.36}$$

а для дифференциалов сродства можно записать

$$\delta\frac{\mathbf{A}_1}{T} = \delta\frac{\mu_1'}{T} - \delta\frac{\mu_1''}{T}; \qquad \delta\frac{\mathbf{A}_2}{T} = \delta\frac{\mu_2'}{T} - \delta\frac{\mu_2''}{T}. \tag{18.37}$$

Поэтому

$$\left.\begin{aligned} \delta\frac{\mathbf{A}_1}{T} &= \frac{\Delta_l'' h_1}{T^2}\delta T - \frac{\Delta_l'' v_1}{T}\delta p + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial\mu_1'}{\partial x_2'}\right)\delta x_2' - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial\mu_1''}{\partial x_2''}\right)\delta x_2''; \\ \delta\frac{\mathbf{A}_2}{T} &= \frac{\Delta_l'' h_2}{T^2}\delta T - \frac{\Delta_l'' v_2}{T}\delta p + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial\mu_2'}{\partial x_2'}\right)\delta x_2' - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial\mu_2''}{\partial x_2''}\right)\delta x_2''; \end{aligned}\right\} \tag{18.38}$$

где введены обозначения

$$\Delta_l'' h_1 = h_1'' - h_1'; \qquad \Delta_l'' v_1 = v_1'' - v_1' \tag{18.39}$$

и таким же способом обозначены величины, относящиеся к компоненту 2. Необходимо помнить, что введенные здесь величины $\Delta'' h$ и $\Delta'' v$ в общем случае зависят от состава фаз.

Вдоль линий равновесного сосуществования двух фаз сродство равно нулю. Поэтому эти линии удовлетворяют уравнениям (18.38), если положить в них правые части равными нулю.

Полученные соотношения можно упростить, используя мольную свободную энергию Гиббса, определяемую для каждой из фаз как

$$g' = \frac{G'}{n'}; \qquad g'' = \frac{G''}{n''}. \tag{18.40}$$

---

[1] H. Seltz. J. Chem. Phys., 3, 503 (1935).

Мы уже видели (6.47), что

$$\left(\frac{\partial g'}{\partial x_2'}\right)_{T,\,p} = \mu_2' - \mu_1'; \quad \left(\frac{\partial g''}{\partial x_2''}\right)_{T,\,p} = \mu_2'' - \mu_1''. \tag{18.41}$$

Кроме того, для каждой из фаз в связи с (6.50) и (6.49) можно записать

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2}\right)_{T,\,p} &= -x_2\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2}\right)_{T,\,p}; \\ \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}\right)_{T,\,p} &= (1-x_2)\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2}\right)_{T,\,p}. \end{aligned}\right\} \tag{18.42}$$

Напомним также, что для всех *устойчивых* двухкомпонентных фаз (ср. (16.20))

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2}\right)_{T,\,p} > 0. \tag{18.43}$$

Подставляя эти соотношения в (18.38) и приравнивая правые части нулю, получим:

$$\left.\begin{aligned} -\frac{\Delta_r'' h_1}{T}\delta T + \Delta_r'' v_1 \delta p - \\ - x_2''\left(\frac{\partial^2 g''}{\partial x_2''^{\,2}}\right)_{T,\,p}\delta x_2'' + x_2'\left(\frac{\partial^2 g'}{\partial x_2'^{\,2}}\right)_{T,\,p}\delta x_2' = 0; \\ -\frac{\Delta_r'' h_2}{T}\delta T + \Delta_r'' v_2 \delta p + \\ + (1-x_2'')\left(\frac{\partial^2 g''}{\partial x_2''^{\,2}}\right)_{T,\,p}\delta x_2'' - (1-x_2')\left(\frac{\partial^2 g'}{\partial x_2'^{\,2}}\right)_{T,\,p}\delta x_2' = 0. \end{aligned}\right\} \tag{18.44}$$

Наиболее интересны четыре ряда равновесных состояний, соответствующих постоянным значениям одной из четырех величин: p, T, x_2', x_2''.

а. **Постоянное давление:**

$$\delta p = 0. \tag{18.45}$$

Уравнения (18.44) при этом сводятся к двум линейным соотношениям между изменениями δT, $\delta x_2'$, $\delta x_2''$ трех переменных. Легко показать, что вдоль линии равновесия при постоянном p выполняются соотношения

$$\left(\frac{\partial x_2'}{\partial T}\right)_p = \frac{x_2''\Delta_r'' h_2 + (1-x_2'')\Delta_r'' h_1}{T(x_2' - x_2'')\,(\partial^2 g'/\partial x_2'^{\,2})} \tag{18.46}$$

и

$$\left(\frac{\partial x_2''}{\partial T}\right)_p = \frac{x_2'\Delta_r' h_2 + (1-x_2)\Delta_r'' h_1}{T(x_2' - x_2'')\,(\partial^2 g''/\partial x_2''^{\,2})}. \tag{18.47}$$

Для устойчивых фаз величины $(\partial^2 g / \partial x^2)$ в знаменателе положительны. Поэтому знаки производных $(\partial x / \partial T)$ определяются величинами теплот переноса $\Delta_r'' h_1$ и $\Delta_r'' h_2$ и знаком разности $(x_2' - x_2'')$.

б. **Постоянная температура:**

$$\delta T = 0. \tag{18.48}$$

При $\delta T = 0$ уравнения (18.44) позволяют найти частные производные

$$(\delta x_2'/\partial p)_T \text{ и } (\partial x_2''/\partial p)_T$$

вдоль линии равновесия, равные

$$\left(\frac{\partial x_2'}{\partial p}\right)_T = \frac{x_2''\Delta'' v_2 + (1 - x_2'')\Delta'' v_1}{(x_2'' - x_2')(\partial^2 g'/\partial x_2'^2)}; \tag{18.49}$$

$$\left(\frac{\partial x_2''}{\partial p}\right)_T = \frac{x_2'\Delta'' v_2 + (1 - x_2')\Delta'' v_1}{(x_2'' - x_2')(\partial^2 g''/\partial x_2''^2)}. \tag{18.50}$$

Для устойчивых фаз знаки этих производных зависят от $\Delta'' v_1$, $\Delta'' v_2$ и $(x_2'' - x_2')$.

в. **Постоянный состав первой фазы:**

$$\delta x_2' = 0. \tag{18.51}$$

Частные производные $(\partial p/\partial T)_{x_2'}$ и $(\partial x_2''/\partial T)_{x_2'}$ вдоль линии равновесия равны:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{x_2'} = \frac{x_2''\Delta'' h_2 + (1 - x_2'')\Delta'' h_1}{T[x_2''\Delta'' v_2 + (1 - x_2'')\Delta'' v_1]}; \tag{18.52}$$

$$\left(\frac{\partial x_2''}{\partial T}\right)_{x_2'} = \frac{\Delta'' v_1 \Delta'' h_2 - \Delta'' v_2 \Delta'' h_1}{T(\partial^2 g''/\partial x_2''^2)[x_2''\Delta'' v_2 + (1 - x_2'')\Delta'' v_1]}. \tag{18.53}$$

Уравнение (18.52) является распространением уравнения Клаузиуса — Клапейрона на фазовые превращения в двухкомпонентной системе. Оно определяет влияние температуры на общее давление пара над фазой, состав которой остается неизменным.

Уравнению (18.53) в случае равновесия между жидкостью и паром можно придать намного более простую форму. В этом случае

$$\left.\begin{aligned} \Delta_e v_1 &= v_1^{\text{г}} - v_1^{\text{ж}} \approx v_1^{\text{г}}; \\ \Delta_e v_2 &= v_2^{\text{г}} - v_2^{\text{ж}} \approx v_2^{\text{г}}, \end{aligned}\right\} \tag{18.54}$$

поскольку мольным объемом жидкости обычно можно пренебречь по сравнению с мольным объемом пара. Далее, если пар можно рассматривать как идеальный газ, то

$$v_1^{\text{г}} = v_2^{\text{г}} = \mathbf{R}T/p. \tag{18.55}$$

Поэтому вместо (18.53) можно приближенно записать

$$\left(\frac{\partial x_2^{\text{г}}}{\partial T}\right)_{x_2^{\text{ж}}} = \frac{\Delta_e h_2 - \Delta_e h_1}{T(\partial^2 g^{\text{г}}/\partial x_2^{\text{г}2})}. \tag{18.56}$$

Поскольку величина $(\partial^2 g^{\text{г}}/\partial x_2^{\text{г}2})$ для устойчивых фаз положительна,

знак $(\partial x_2^{\text{г}} / \partial T)_{x_2^{\text{ж}}}$ совпадает со знаком $\Delta_e h_2 - \Delta_e h_1$, или

$$(\Delta_e h_2 - \Delta_e h_1)\,(\partial x_2^{\text{г}}/\partial T)_{x_2^{\text{ж}}} > 0. \tag{18.57}$$

Таким образом, если состав жидкой фазы поддерживается постоянным, мольная доля 2 в паре возрастает с температурой при $\Delta_e h_2 - \Delta_e h_1 > 0$. Иными словами, повышение температуры жидкой фазы заданного состава приводит к обогащению равновесного пара тем компонентом, для которого скрытая теплота испарения из раствора больше.

г. **Постоянный состав второй фазы:**

$$\delta x_2'' = 0. \tag{18.58}$$

Соответствующие уравнения можно получить точно так же, как и в предыдущем случае; поэтому приводить их здесь нет необходимости.

Использованные выше общие методы можно легко распространить на проблемы более общего характера, чем рассматривавшиеся здесь. Так, в главах XXVIII и XXIX они будут применены при исследовании безразличных состояний и явлений азеотропии.

Полученные выше уравнения позволяют доказать две важные теоремы, впервые сформулированные Гиббсом и позднее вновь найденные Коноваловым и Дюгемом.

Рассмотрим уравнения (18.46) и (18.47), относящиеся к состояниям при постоянном давлении. Если положить в этих уравнениях $x_2' = x_2''$, то получим

$$\frac{\partial T}{\partial x_2'} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{\partial T}{\partial x_2''} = 0, \tag{18.59}$$

или просто

$$\delta T = 0. \tag{18.60}$$

Следовательно, *в двойной системе при смещении вдоль линии равновесия при постоянном давлении одинаковым составам обеих фаз соответствует экстремальное значение температуры сосуществования фаз (максимум, минимум или точка перегиба с горизонтальной касательной).*

Это и есть первая теорема Гиббса — Коновалова для равновесий при постоянном давлении.

Справедлива также теорема, обратная только что доказанной, а именно: если температура сосуществования фаз при постоянном давлении проходит через экстремум, то при этом обе фазы имеют одинаковый состав. Это немедленно следует из (18.46) и (18.47), согласно которым $(\partial T / \partial x_2')_p$ и $(\partial T / \partial x_2'')_p$ могут обращаться в нуль только при одинаковом составе фаз.

Эту теорему можно применить, например, к равновесию между двойным раствором и паром при постоянном давлении. Величины, обратные производным (18.46) и (18.47), равны наклонам касательных к линиям конденсации и испарения. Поэтому если линия испарения проходит через максимум, то точка максимума является общей для этой линии и линии конденсации, и обе эти линии в точке максимума имеют общую касательную.

Подобным же образом при равновесии между двойным твердым раствором (смешанные кристаллы) и жидкостью, если кривые ликвидуса и солидуса имеют общую точку, этой точке должна соответствовать экстремальная температура сосуществования фаз. И обратно, если обе эти кривые проходят через экстремум, то точка экстремума должна принадлежать обеим кривым, и, следовательно, обе фазы в этой точке должны иметь одинаковый состав.

Примеры систем такого рода будут рассмотрены в главах XXI и XXIII.

Доказанная выше теорема относится к равновесным состояниям при постоянном давлении. Совершенно аналогичное рассмотрение изотермических состояний приводит ко *второй теореме* Гиббса — Коновалова, которую можно сформулировать следующим образом:

если в последовательности изотермических равновесных состояний двухфазной двойной системы состав обеих фаз становится одинаковым, то давление должно проходить через экстремальное значение; и наоборот, в точке, где давление проходит через экстремальное значение, фазы должны иметь одинаковый состав.

В гл. XXIX мы дадим несколько иную формулировку теорем Гиббса — Коновалова, применимую к системам более общего типа.

§ 7. ЗНАКИ УГЛОВ НАКЛОНА ЛИНИЙ СОСУЩЕСТВОВАНИЯ

В этом параграфе мы рассмотрим прежде всего равновесие между жидкостью и паром. Наклоны линий конденсации и кипения при постоянном давлении определяются уравнениями (18.46) и (18.47), а при постоянной температуре — (18.49) и (18.50). Скрытые теплоты испарения в этих уравнениях всегда положительны, также как и изменения объема при переходе жидкости в газ:

$$\Delta_e h_1 > 0; \qquad \Delta_e h_2 > 0; \tag{18.61}$$

$$\Delta_e v_1 > 0; \qquad \Delta_e v_2 > 0. \tag{18.62}$$

Отсюда следует, что для устойчивых фаз наклоны кривой кипения и кривой конденсации при постоянном давлении в сопряженных точках имеют одинаковый знак. Это же относится и к наклонам кривых сосуществования при постоянной температуре.

Для равновесия твердое тело — жидкость скрытые теплоты обычно положительны. Отсюда следует, что наклоны кривых солидуса и ликвидуса в сопряженных точках при постоянном давлении также имеют одинаковый знак. Если бы скрытые теплоты не были положительны, наклоны могли бы иметь или одинаковые или различные знаки.

Следует отметить, что если условия (18.61) и (18.62) выполнены, как это имеет место при равновесии между жидкостью и паром, наклоны кривых сосуществования при *постоянном давлении,* (18.46) и (18.47), всегда *отличаются по знаку* от наклона кривых сосуществования при *постоянной температуре,* (18.49) и (18.50). Поэтому, если изобарные кривые в координатах $x_2 - T$ при данном составе поднимаются, изотермы в координатах $x_2 - p$ падают; кроме того, если изобары проходят через максимум, изотермы должны проходить через минимум, и наоборот.

§ 8. АНАЛИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ МАКСИМУМА И МИНИМУМА

Мы уже показали, что достаточным условием появления экстремума давления в ряду изотермических равновесных состояний является совпадение состава обеих фаз (теорема Гиббса — Коновалова). Найдем условия, определяющие, будет ли это экстремальное значение точкой максимума или минимума. Для этого необходимо исследовать вторые производные кривых сосуществования.

Возьмем величину, обратную определяемой уравнением (18.49), и продифференцируем ее по x_2'. При этом получим

$$\frac{\partial^2 p}{\partial x_2'^2} = \left(\frac{\partial x_2''}{\partial x_2'} - 1\right) \frac{\partial^2 g'/\partial x_2'^2}{x_2''\Delta_{,}''v_2 + (1 - x_2'')\Delta_{,}''v_1} +$$

$$+ (x_2'' - x_2') \frac{\partial}{\partial x_2'} \left[\frac{\partial^2 g'/\partial x_2'^2}{x_2''\Delta_{,}''v_2 + (1 - x_2'')\Delta_{,}''v_1} \right]. \qquad (18.63)$$

Если составы обеих фаз одинаковы, второй член в этом уравнении исчезает. Чтобы найти $\partial x_2''/\partial x_2'$, можно разделить (18.50) на (18.49) и положить $x_2' = x_2''$. Это приводит к

$$\frac{\partial x_2''}{\partial x_2'} = \frac{(\partial^2 g'/\partial x_2'^2)}{(\partial^2 g''/\partial x_2''^2)}. \qquad (18.64)$$

Уравнение (18.63) теперь принимает вид:

$$\frac{\partial^2 p}{\partial x_2'^2} = \frac{-1}{x_2''\Delta_{,}''v_2 + (1 - x_2'')\Delta_{,}''v_1} \left(\frac{\partial^2 g''}{\partial x_2''^2} - \frac{\partial^2 g'}{\partial x_2'^2}\right) \frac{(\partial^2 g'/\partial x_2'^2)}{(\partial^2 g''/\partial x_2''^2)} \qquad (18.65)$$

Если обе фазы устойчивы, знак этой второй производной определяется знаком выражения

$$\frac{-1}{x_2''\Delta_{,}''v_2 + (1 - x_2'')\Delta_{,}''v_1} \left(\frac{\partial^2 g''}{\partial x_2''^2} - \frac{\partial^2 g'}{\partial x_2'^2}\right). \qquad (18.66)$$

В частном случае равновесия жидкость — пар $\Delta_e v_2$ и $\Delta_e v_1$ положительны, и знак второй производной совпадает со знаком

$$-\left(\frac{\partial^2 g^{\text{г}}}{\partial (x_2^{\text{г}})^2} - \frac{\partial^2 g^{\text{ж}}}{\partial (x_2^{\text{ж}})^2}\right). \qquad (18.67)$$

Отсюда мы заключаем, что если обе фазы имеют одинаковый состав, то давление в системе *максимально* при

$$\frac{\partial^2 g^{\text{г}}}{\partial (x_2^{\text{г}})^2} - \frac{\partial^2 g^{\text{ж}}}{\partial (x_2^{\text{ж}})^2} > 0 \qquad (18.68)$$

и *минимально* при

$$\frac{\partial^2 g^{\text{г}}}{\partial (x_2^{\text{г}})^2} - \frac{\partial^2 g^{\text{ж}}}{\partial (x_2^{\text{ж}})^2} < 0. \qquad (18.69)$$

Мы не будем здесь рассматривать особый случай, когда (18.67) равно нулю [1].

Эти важные неравенства будут использованы нами при обсуждении явлений азеотропии в гл. XXVIII. Таким же способом можно рассмотреть и линии сосуществования при постоянном давлении.

---

[1] См. Дюгем [15], т. IV; Schouls [41].

§ 9. УСЛОВИЯ НАЛИЧИЯ ВЕРХНЕЙ И НИЖНЕЙ КРИТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУР РАСТВОРЕНИЯ

Полученные в предыдущих параграфах соотношения применимы к равновесию между любыми двумя фазами и могут быть использованы при рассмотрении двухфазного равновесия между несмешивающимися жидкостями и при расчете линий сосуществования фаз, подобных изображенным в гл. XVI на рис. 16.9, 16.10 и 16.11.

В критической точке C обе фазы становятся тождественными. Мы будем предполагать, что линии сосуществования AC и BC плавно сходятся в точке C[1].

Двум сосуществующим фазам, например P' и P'' (рис. 18.3 и 18.4), соответствуют две точки на одной и той же горизонтальной линии (линия равных температур T). В точке C, где фазы становятся тождественными, касательная к кривой ACB должна быть горизонтальной, т. е.

$$\left(\frac{dT}{dx_2'}\right)_c = \left(\frac{dT}{dx_2''}\right)_c = 0. \tag{18.70}$$

Производные здесь берутся вдоль линий сосуществования AC и CB. Поскольку в критической точке фазы тождественны, то

$$\left.\begin{aligned} &(x_2')_c = (x_2'')_c \\ \text{и}\quad &(\Delta'' h_1)_c = (\Delta'' h_2)_c = 0. \end{aligned}\right\} \tag{18.71}$$

Кроме того, в критической точке должны выполняться также условия (16.28).

Найдем условия, определяющие, будет ли критическая точка точкой максимума на кривой сосуществования, т. е. верхней критической точкой (рис. 18.3), или точкой минимума, т. е. нижней критической точкой (рис. 18.4). Наклон кривой CA определяется выражением (ср. (18.46))

$$\frac{dT}{dx_2'} = -\frac{T(x_2''-x_2')\,(\partial^2 g'/\partial x_2'^2)}{x_2''\Delta'' h_2 + (1-x_2'')\Delta'' h_1} \tag{18.72}$$

Условимся называть первой фазу с меньшим содержанием компонента 2. Это означает, что

$$x_2'' > x_2' \quad \text{или} \quad (x_2''-x_2') > 0. \tag{18.73}$$

Если выражение (18.72) положительно в окрестности C на кривой AC, то C — верхняя критическая точка; если же наклон кривой AC отрицателен, то C является нижней критической точкой.

В связи с (18.73) и неравенством (см. (18.43))

$$\frac{\partial^2 g'}{\partial x_2'^2} > 0 \tag{18.74}$$

---

[1] Нет никаких теоретических оснований сомневаться в том, что две линии сосуществования образуют непрерывную кривую. Теорию конденсации Дж. Е. Майера (см. [34]) нельзя с уверенностью применять вблизи критической точки в связи с произвольным характером ее допущений. Об экспериментальном исследовании формы линий сосуществования жидкости и пара вблизи критической точки см. D. Atackt, W. G. Schneider. J. Phys. Coll. Chem., 55, 532 (1951).

числитель в (18.72) для устойчивых фаз всюду положителен, за исключением точки C, в которой он равен нулю (см. (16.28)).

Следовательно, знак (18.72) определяется знаком знаменателя.

Рассмотрим теперь две фазы, сосуществующие вблизи критической точки. Пусть их координаты равны $T_c + \delta T$, $(x_2)_c + \delta x_2'$ и $T_c + \delta T$, $(x_2)_c + \delta x_2''$. Парциальную мольную энтальпию компонента 1 в этих рас-

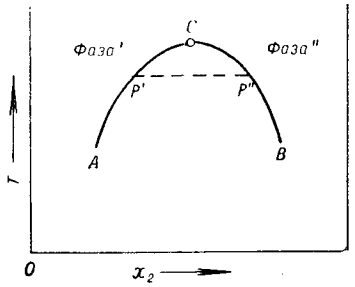


Рис. 18.3. Фазовая диаграмма с верхней критической температурой смешения.

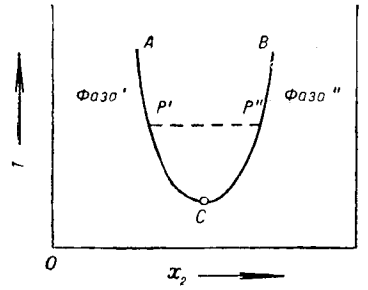


Рис. 18.4. Фазовая диаграмма с нижней критической температурой смешения.

творах можно найти, разлагая h_1' и h_1'' в ряд в окрестности критической точки:

$$h_1' = (h_1)_c + \left(\frac{\partial h_1}{\partial x_2}\right)_c \delta x_2' + \left(\frac{\partial h_1}{\partial T}\right)_c \delta T, \tag{18.75}$$

$$h_1'' = (h_1)_c + \left(\frac{\partial h_1}{\partial x_2}\right)_c \delta x_2'' + \left(\frac{\partial h_1}{\partial T}\right)_c \delta T. \tag{18.76}$$

Поэтому теплота переноса компонента 1 из первой фазы во вторую равна

$$\Delta' h_1 = h_1'' - h_1' = \left(\frac{\partial h_1}{\partial x_2}\right)_c (\delta x_2'' - \delta x_2'). \tag{18.77}$$

Однако парциальные мольные энтальпии, как и все мольные величины, должны удовлетворять уравнению (см. (1.34))

$$x_1 \left(\frac{\partial h_1}{\partial x_2}\right)_{T,\,p} + x_2 \left(\frac{\partial h_2}{\partial x_2}\right)_{T,\,p} = 0. \tag{18.78}$$

Поэтому знаменатель в (18.72) можно записать в виде

$$-\delta x_2'' \left[\left(\frac{\partial h_2}{\partial x_2}\right)_c - \left(\frac{\partial h_1}{\partial x_2}\right)_c\right](\delta x_2'' - \delta x_2'). \tag{18.79}$$

Это выражение упрощается, если ввести среднюю мольную энтальпию $h = H/n$, производная от которой по x_2 в двойной системе равна (ср. (1.36)):

$$\frac{\partial h}{\partial x_2} = h_2 - h_1, \tag{18.80}$$

откуда

$$\frac{\partial^2 h}{\partial x_2^2} = \frac{\partial h_2}{\partial x_2} - \frac{\partial h_1}{\partial x_2}. \tag{18.81}$$

В то же время, поскольку касательная к кривой в критической точке горизонтальна, с точностью до малых величин более высокого порядка можно записать [1]

$$\delta x_2' = -\delta x_2''. \tag{18.82}$$

Подставляя (18.81) и (18.82) в (18.79), находим, что знаменатель (18.72) равен

$$-2\left(\frac{\partial^2 h}{\partial x_2^2}\right)_c (\delta x_2')^2. \tag{18.83}$$

Как мы уже видели, знак (18.72) должен совпадать со знаком (18.83). Следовательно, он противоположен знаку $(\partial^2 h / \partial x_2^2)_c$.

Поэтому в верхней критической точке

$$\left(\frac{\partial^2 h}{\partial x_2^2}\right)_c < 0 \tag{18.84}$$

и в нижней критической точке

$$\left(\frac{\partial^2 h}{\partial x_2^2}\right)_c > 0. \tag{18.85}$$

Эти условия связывают характер критической точки с кривизной линии $h(x_2)$. В случае верхней критической точки (см. рис. 18.3) кривая $h(x_2)$ обращена выпуклостью вверх (кривая *1* на рис. 18.5). В нижней критической точке кривая обращена выпуклостью вниз (кривая *2* на рис. 18.5). В принципе, конечно, кривые $h(x_2)$ могут иметь и более сложный вид, отвечающий, например, линии *3*, кривизна которой изменяет знак при изменении концентрации. Однако в любом случае характер критической точки определяется кривизной линии $h(x_2)$ при критической концентрации.

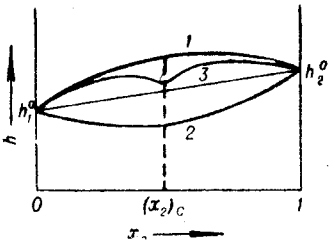


Рис. 18.5. Средняя мольная энтальпия ($h = H/n$) как функция состава при постоянных T и p.

Фактически знак кривизны линии $h(x_2)$ обычно не изменяется при изменении концентрации, и мы ограничимся рассмотрением кривых типа *1* и *2*. В первом случае энтальпия смеси больше суммы энтальпий чистых веществ до смешения, которой соответствует прямая линия, соединяющая точки h^{10} и h_2^0. Поэтому смесь образуется из чистых веществ *с поглощением тепла* (эндотермическая смесь). Кривая типа *2* соответствует образованию смеси *с выделением тепла* (экзотермическая смесь).

Таким образом, верхняя критическая точка растворения может наблюдаться только у эндотермических смесей, а нижняя — только у экзотер-

[1] В связи с (18.70), разложения функции $T(x_2)$ в ряд слева и справа от критической точки имеют вид

$$T = T_c + a(\delta x_2')^2 + b(\delta x_2')^3 + \ldots$$
$$T = T_c + a(\delta x_2'')^2 + b(\delta x_2'')^3 + \ldots$$

Следовательно, для точек, соответствующих одинаковой температуре и расположенных по обе стороны от C,

$$a[(\delta x_2')^2 - (\delta x_2'')^2] + b[(\delta x_2')^3 - (\delta x_2'')^3] + \ldots = 0.$$

Пренебрегая членами более чем второго порядка, получаем

$$(\delta x_2')^2 = (\delta x_2'')^2$$

и отсюда (18.82).

мических. Эти предсказания оправдываются во всех исследованных до сих пор случаях [1].

Далее мы систематически рассмотрим вопрос о теплотах смешения, однако здесь уместно упомянуть, что подавляющее большинство жидких смесей являются эндотермическими (см. гл. XXIV, § 4).

Полученным выше условиям можно придать другую форму, используя соотношение

$$g = h - Ts \tag{18.86}$$

и учитывая, что в критической точке $(\partial^2 g / \partial x_2^2)$ обращается в нуль (см. (16.28)). Отсюда следует, что

$$\left(\frac{\partial^2 h}{\partial x_2^2}\right)_c = T\left(\frac{\partial^2 s}{\partial x_2^2}\right)_c, \tag{18.87}$$

т. е. в критической точке кривизна кривых энтальпии и энтропии имеет один и тот же знак. В связи с (16.28) это верно и по отношению к третьим производным h и s по составу.

Вместо (18.84) и (18.85) теперь можно записать [2]: в верхней критической точке

$$\frac{\partial^2 s}{\partial x_2^2} < 0 \tag{18.88}$$

и в нижней критической точке

$$\frac{\partial^2 s}{\partial x_2^2} > 0. \tag{18.89}$$

Для идеальной системы в соответствии с (7.22) (см. также гл. XX, § 3)

$$\frac{\partial^2 s}{\partial x_2^2} = \frac{\partial^2}{\partial x_2^2}(x_1 s_1 + x_2 s_2) = -\frac{\mathbf{R}}{x_1 x_2}. \tag{18.90}$$

Если раствор обладает идеальной энтропией смешения, то вторая производная всегда отрицательна, и в системе может иметься только верхняя критическая точка растворения. Для того, чтобы в неидеальном растворе могла появиться нижняя критическая точка, отклонение от идеальности должно быть таким, чтобы изменились как знак, так и кривизна функции $s(x_2)$ (см. гл. XXIV, § 6 и гл. XXVI, § 7).

§ 10. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА КРИТИЧЕСКУЮ ТЕМПЕРАТУРУ РАСТВОРЕНИЯ

Во всех точках, лежащих на линии, соединяющей критические точки при разных давлениях, должны выполняться соотношения (16.28). Дифференцируя (16.28), получим

$$\delta\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2}\right) = \left(\frac{\partial^3 g}{\partial x_2^2 \partial p}\right)_c \delta p + \left(\frac{\partial^3 g}{\partial x_2^2 \partial T}\right)_c \delta T = 0; \tag{18.91}$$

---

[1] Тиммерманс [45]; см. также J. Timmermans, J. Chem Phys., **20**, 491 (1923).

[2] Эти условия эквивалентны приводимым в работе O. K. Rice, Chem. Reviews, **44**, 65 (1949).

$$\delta\left(\frac{\partial^3 g}{\partial x_2^3}\right)=\left(\frac{\partial^4 g}{\partial x_2^3 \partial p}\right)_c \delta p+\left(\frac{\partial^4 g}{\partial x_2^3 \partial T}\right)_c \partial T+\left(\frac{\partial^4 g}{\partial x_2^4}\right)\delta x_2=0. \quad (18.92)$$

Согласно этим уравнениям, влияние давления на критическую температуру и на критический состав определяется соотношениями

$$\frac{dT_c}{dp}=-\left(\frac{\partial^3 g}{\partial x_2^2 \partial p}\right)_c \Big/ \left(\frac{\partial^3 g}{\partial x_2^2 \partial T}\right)_c=\left(\frac{\partial^2 v}{\partial x_2^2}\right)_c \Big/ \left(\frac{\partial^2 s}{\partial x_2^2}\right)_c \quad (18.93)$$

и

$$\frac{d(x_2)_c}{dp}=\frac{\left(\frac{\partial^3 s}{\partial x_2^3}\right)_c\left(\frac{\partial^2 v}{\partial x_2^2}\right)_c-\left(\frac{\partial^3 v}{\partial x_2^3}\right)\left(\frac{\partial^2 s}{\partial x_2^2}\right)_c}{\left(\frac{\partial^2 s}{\partial x_2^2}\right)_c\left(\frac{\partial^4 g}{\partial x_2^4}\right)_c}. \quad (18.94)$$

Мы не будем подробно обсуждать последнее уравнение, поскольку систематические экспериментальные исследования по влиянию давления на критический состав еще не проводились. Попутно отметим лишь, что (18.94) связывает легко измеряемую величину с четвертой производной от свободной энергии. Уравнения такого типа встречаются в термодинамике весьма редко. Это уравнение могло бы быть весьма полезным для целей точной проверки правильности аналитических выражений, предполагаемых для термодинамических функций системы.

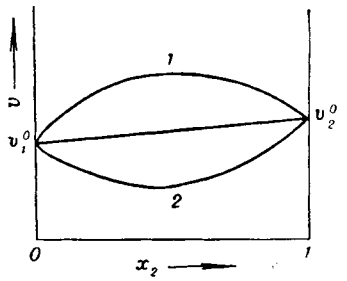


Рис. 18.6. Средний мольный объем как функция состава при постоянных T и p.

Влияние давления на критическую температуру изучалось Тиммермансом [1]. Из (18.93) и (18.89) следует, что знак dT_c/dp зависит как от $(\partial^2 v / \partial x_2^2)$, так и от того, соответствует ли критическая температура верхней или нижней критической точке смешения.

В верхней критической точке

$$\text{знак } \frac{dT_c}{dp} \text{ противоположен знаку } \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x_2^2}\right)_c, \quad (18.95)$$

в нижней критической точке

$$\text{знак } \frac{dT_c}{\partial p} \text{ совпадает со знаком } \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x_2^2}\right)_c. \quad (18.96)$$

Таким образом, влияние давления на критическую температуру определяется кривизной среднего мольного объема $v(x_2)$ в критической точке. Два простых случая соответствуют кривым *1* и *2* на рис. 18.6. Системы с более сложным поведением мы рассматривать не будем. Для кривой *1* производная $\partial^2 v / \partial x_2^2$ отрицательна, и мольный обьем раствора больше суммы объемов соответствующих количеств чистых веществ до смешения, т. е. процесс смешения сопровождается расширением. Для кривой *2* производная $\partial^2 v/\partial x_2^2$ положительна, и смешение сопровождается сжатием.

Результаты проведенного нами обсуждения явлений критического смешения можно резюмировать следующим образом:

1. В эндотермических растворах возможна только верхняя критическая точка смешения. При этом:

[1] См. Тиммерманс, цит. выше.

а) если образование раствора сопровождается расширением, то

$$dT_c / dp > 0;$$

пример: система вода — фенол;

б) если образование раствора сопровождается сжатием, то

$$\frac{dT_c}{dp} < 0;$$

пример: система гексан — нитробензол.

2. В экзотермических растворах возможна только нижняя критическая точка. При этом:

а) если образование раствора сопровождается расширением, то

$$\frac{dT_c}{dp} < 0;$$

б) если образование раствора сопровождается сжатием, то

$$\frac{dT_c}{dp} > 0;$$

пример: система CO_2 — *о*-нитробензол.

Таким образом, повышение давления приводит к повышению растворимости в случаях 1б и 2б и к уменьшению растворимости в случаях 1а и 2а.

Можно отметить, что на практике наиболее часто встречаются случаи 1а и 2б. В эндотермических смесях, образующихся с расширением, часть сообщаемой системе извне энергии соответствует работе против межмолекулярных сил притяжения, совершаемой при некотором раздвигании молекул. Обратное справедливо при экзотермическом смешении, сопровождающемся сжатием.

Тем не менее, существует некоторое число примеров систем типа 1б. Примеры систем типа 2а неизвестны.

ГЛАВА XIX

РАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ, ЯВЛЕНИЯ РЕЛАКСАЦИИ И ПЕРЕХОДЫ ВТОРОГО РОДА

§ 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАВНОВЕСНОГО ПРОЦЕССА

Рассмотрим процесс, при протекании которого сродство остается меньшим некоторого заданного значения A_0. Пусть A_0 стремится к нулю. Предельный случай, определенный таким образом, называется *равновесным процессом*, или *равновесным превращением*. Некомпенсированная теплота такого процесса равна нулю вследствие (3.21), и поэтому уравнение (3.5) сводится к

$$dS = \frac{dQ}{T}. \tag{19.1}$$

§ 2. УСЛОВИЯ РАВНОВЕСНОГО ПРОЦЕССА. ВРЕМЯ РЕЛАКСАЦИИ СРОДСТВА

Рассмотрим процесс, при протекании которого T и p изменяются во времени по некоторому заданному закону. Соответствующее изменение сродства может быть рассчитано следующим образом.

Уравнение (4.60) дает

$$\frac{d\mathbf{A}}{dt} = \frac{\mathbf{A} + h_{T,p}}{T} \cdot \frac{dT}{dt} - v_{T,p} \frac{dp}{dt} + a_{T,p} \frac{d\xi}{dt}. \tag{19.2}$$

Величина $d\xi / dt$ есть скорость реакции v. Скорость реакции равна нулю, если $\mathbf{A} = 0$, так как при этом условии система находится в равновесии. Можно предположить, что в непосредственной близости к состоянию равновесия скорость пропорциональна сродству, т. е.

$$\mathbf{v} = k\mathbf{A}, \tag{19.3}$$

где k — коэффициент пропорциональности, не зависящий от T и p.

Сочетание (19.2) и (19.3) приводит к

$$\frac{d\mathbf{A}}{dt} - a_{T,p}\, k\mathbf{A} = \frac{\mathbf{A} + h_{T,p}}{T} \cdot \frac{dT}{dt} - v_{T,p} \frac{dp}{dt}. \tag{19.4}$$

Вблизи равновесия можно обычно пренебречь величиной **A** по сравнению с теплотой реакции. Кроме того, в первом приближении $v_{T,p}$ и

$h_{T,p}$ можно заменить их значениями при равновесии; они будут зависеть только от T и p, так как ξ_e является функцией T и p. Вместе с тем значение коэффициента $a_{T,p}$ непосредственно связано со временем релаксации сродства. Если предположить, что T и p постоянны, то (19.4) сводится к

$$\frac{d\mathbf{A}}{dt} - a_{T,p}k\mathbf{A} = 0, \tag{19.5}$$

т. е. сродство уменьшается по экспоненциальному закону

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}_0 e^{-t/\tau} \tag{19.6}$$

со временем релаксации

$$\tau = -\frac{1}{ka_{T,p}}. \tag{19.7}$$

Таким образом, уравнение (19.4) можно записать в виде

$$\frac{d\mathbf{A}}{dt} + \frac{\mathbf{A}}{\tau} = \frac{h_{T,p}}{T}\cdot\frac{dT}{dt} - v_{T,p}\frac{dp}{dt}. \tag{19.8}$$

Так как правая часть этого уравнения является заданной функцией времени, оно позволяет рассчитать **A** как функцию времени.

Рассмотрим теперь некоторые специальные случаи. Допустим сначала, что T и p линейно изменяются во времени и начальное состояние является равновесным, т. е. $\mathbf{A} = 0$ при $t = 0$. В первом приближении можно заменить зависящие от T и p величины $v_{T,p}$, $h_{T,p}$ и τ в уравнении (19.8) постоянными, равными их средним значениям в рассматриваемой области изменения температуры и давления. Тогда правую часть в (19.8) можно заменить не зависящей от времени постоянной, которую обозначим α. При этих условиях (19.8) сводится к уравнению

$$\frac{d\mathbf{A}}{dt} + \frac{\mathbf{A}}{\tau} = \alpha, \tag{19.9}$$

решением которого является

$$\mathbf{A} = \alpha\tau(1 - e^{-t/\tau}). \tag{19.10}$$

Следовательно, в конце интервала времени τ сродство достигнет значения порядка $\alpha\tau$.

В качестве примера можно рассмотреть реакцию рекомбинации ионов слабого электролита. Из данных об электропроводности следует, что время релаксации в этом случае составляет около 10^{-4} *сек* [1]. Изменение объема $v_{T,p} = (\partial v / \partial \xi)_{T,p}$ по порядку величины близко к парциальным мольным объемам компонентов и равно, например, нескольким *см*^{3}/*моль*. Если эта система подвергается сжатию со скоростью одна атмосфера в секунду, то величина α в (19.10) в единицах СГС будет близка к 10^6, а $\mathbf{A} \approx \alpha\tau \approx 10^2$ *эрг/моль* $\approx 10^{-5}$ *кал/моль*, т. е. значение сродства очень мало. Чтобы достичь бóльших эффектов, необходимо рассматривать системы с гораздо большим временем релаксации или гораздо более быстрые процессы. Примерами систем со временем релаксации порядка секунды или более являются некоторые вещества, способные переходить в стеклообразное состояние [2]. Очень быстрые изменения давления и температуры

---

[1] Харнед и Оуэн [27], стр. 222.
[2] Френкель [21], гл. II и IV.

в области взрывной волны также должны приводить к заметным отклонениям от равновесия.

Рассмотрим теперь *квази-мгновенные* изменения T и p, при которых сродство резко возрастает до значения A_0, а затем постепенно падает до нуля в соответствии с (19.6). Значение A_0 непосредственно определяется уравнением (4.60), в котором $d\xi$ можно положить равным нулю, так как начальное изменение T и p предполагается настолько быстрым, что ξ не успевает измениться. Так, например, при мгновенном изменении давления на величину Δp

$$A_0 = -v_{T,\,p}\Delta p. \tag{19.11}$$

При $\Delta p = 10^4$ *атм* и $v_{T,\,p} \approx 1$ *см*^{3}*/моль*

$$|A_0| \approx 200 \text{ кал/моль}. \tag{19.12}$$

Подобные расчеты позволяют определить условия, при которых данное превращение можно рассматривать как равновесное. Как было показано, эти условия зависят от времени релаксации сродства и характера изменения внешних переменных во времени.

§ 3. КОНФИГУРАЦИОННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Рассмотрим теплоемкость находящейся при постоянном давлении системы, в которой может иметь место превращение, определяемое параметром ξ. Из (2.13) получаем

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = C_{p,\,\xi} + h_{T,\,p}\left(\frac{d\xi}{dT}\right). \tag{19.13}$$

Второй член правой части связан с влиянием температуры на координату реакции ξ.

В частности, если рассматривается равновесное превращение, уравнение (4.60) приводит к соотношениям

$$\left.\begin{aligned}
\left(\frac{\partial\xi}{\partial T}\right)_{p,\,A=0} &= -\frac{h_{T,p}}{Ta_{T,p}};\\
\left(\frac{\partial\xi}{\partial p}\right)_{T,\,A=0} &= \frac{v_{T,p}}{a_{T,p}};\\
\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\xi,\,A=0} &= \frac{h_{T,p}}{Tv_{T,p}}.
\end{aligned}\right\} \tag{19.14}$$

Подставляя первое из них в (19.13), получим

$$C_{p,\,A=0} = C_{p,\xi} - \frac{h_{T,p}^2}{Ta_{T,p}}, \tag{19.15}$$

или

$$C_{p,\,A=0} = C_{p,\xi} - Ta_{T,\,p}\left(\frac{\partial\xi}{\partial T}\right)^2_{p,\,A=0}. \tag{19.16}$$

Вспомним, что в системе, находящейся в состоянии устойчивого равновесия, $a_{T,\,p}$ отрицательна. Поэтому *теплоемкость при постоянном составе всегда меньше, чем теплоемкость при равновесном превращении.*

Эти две теплоемкости соответствуют двум предельным случаям. $C_{p,A=0}$ соответствует превращению, протекающему достаточно медленно. Если же превращение осуществляется достаточно быстро, ξ не успевает приобретать равновесное значение, и теплоемкость приближается к $C_{p,\xi}$. При увеличении скорости изменения температуры C_p приближается к $C_{p,\xi}$, в то время как при более медленных изменениях температуры C_p ближе к $C_{p,A=0}$.

Изложенное выше можно непосредственно применить к конфигурационной теплоемкости стеклообразного состояния. Следуя Симону [1], можно сказать, что стеклообразное состояние отличается от жидкого тем, что внутреннее химическое равновесие в нем не установилось; следовательно, для стеклообразного состояния $A \neq 0$, а для жидкого $A = 0$. В качестве примера рассмотрим глицерин, молекулы которого дипольны и сильно взаимодействуют между собой. В кристаллическом состоянии молекулы колеблются, не имея возможности свободно вращаться; такое ограниченное вращение часто называют *либрацией*. В жидком состоянии с ростом температуры количество молекул, способных к неограниченному вращению, увеличивается. Переход *либрация* → *вращение* может быть описан координатой реакции ξ, которая в любой момент времени определяет количество молекул, способных свободно вращаться. Пусть A — сродство этого перехода. В кристаллическом состоянии ξ остается практически постоянной: все молекулы либрируют в решетке. Темплоемкость кристаллического состояния при постоянном давлении равна, следовательно, $C_{p,\xi}$. С другой стороны, при изменении температуры жидкого глицерина ξ имеет значение, в любой момент времени определяемое уравнением

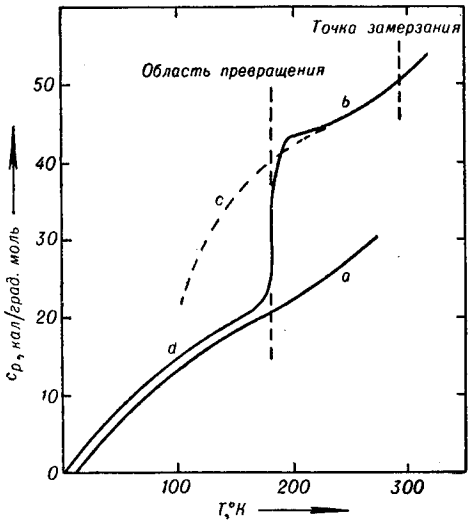


Рис. 19.1. Теплоемкость глицерина: *a* — кристаллический глицерин; *b* → *d* — жидкость — переохлажденная жидкость — стекло; *c* — переохлажденная жидкость — экстраполяция, соответствующая очень медленному переходу в стекло. (A. G. Oblad, R. F. Newton. J. Am. Chem. Soc., 1937, 59, 2495: ср. также G. O. Jones, F. E. Simon. Endeavour, 8, 175 (1949)).

$$A(T, p, \xi) = 0,$$

соответствующим равновесию между либрирующими и свободно вращающимися молекулами. Теплоемкость жидкого глицерина равна, следовательно, $C_{p,A=0}$. Наконец, в стеклообразном состоянии ξ изменяется с T более медленно, чем в жидком. Общее расположение кривых теплоемкости глицерина в различных состояниях показано на рис. 19.1.

В этом примере ξ, по существу, является параметром, который характеризует структуру или внутреннюю конфигурацию системы. Следовательно, второй член правой части уравнения (19.13) можно назвать *конфигурационной теплоемкостью*:

$$C_p^{\text{конфиг}} = h_{T,p} \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_p. \qquad (19.17)$$

[1] F. E. Simon. Zeit. anorg. Chem., 203, 219 (1931).

В заключение можно рассмотреть явления релаксации, связанные с теплоемкостью. Для превращения при постоянном p (19.13) можно записать в виде

$$C_p = C_{p,\xi} + h_{T,p}\frac{(d\xi/dt)}{(dT/dt)} \tag{19.18}$$

или, подставляя значения $d\xi / dt$ из (19.3),

$$C_p = C_{p,\xi} + \frac{h_{T,p}\, k\mathbf{A}}{dT/dt}. \tag{19.19}$$

Если известно время релаксации сродства τ, сродство $\mathbf{A}$ можно рассчитать способом, описанным в предыдущем параграфе. Уравнение (19.19) в этом случае определяет теплоемкость приближающейся к равновесию системы как функцию времени.

§ 4. МЕХАНИЧЕСКИЕ КОНФИГУРАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ

В этом параграфе мы сравним сжимаемость и тепловое расширение системы для двух случаев: а) изменение давления или температуры происходит при постоянной ξ; б) изменение является равновесным превращением.

Сначала рассмотрим сжимаемость. Исходя из тождества

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{\mathbf{A},T} = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,\xi} + \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p}\left(\frac{\partial \xi}{\partial p}\right)_{\mathbf{A},T} \tag{19.20}$$

и используя (4.39), получаем

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{\mathbf{A},T} = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,\xi} - \left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial p}\right)_{T,\xi}\left(\frac{\partial \xi}{\partial p}\right)_{\mathbf{A},T}. \tag{19.21}$$

В связи с тождеством

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \xi}\right)_{\mathbf{A},T} = -\frac{(\partial \mathbf{A}/\partial \xi)_{T,p}}{(\partial \mathbf{A}/\partial p)_{T,\xi}} = -\frac{a_{T,p}}{(\partial \mathbf{A}/\partial p)_{T,\xi}} \tag{19.22}$$

(19.21) можно записать в виде

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{\mathbf{A},T} = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,\xi} + a_{T,p}\left(\frac{\partial \xi}{\partial p}\right)^2_{\mathbf{A},T}. \tag{19.23}$$

Это уравнение справедливо, в частности, при равновесном превращении, в ходе которого $\mathbf{A} = 0$, что позволяет установить связь между коэффициентом сжимаемости

$$\varkappa_{\mathbf{A}=0} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{\mathbf{A}=0,T}$$

для изотермического равновесного сжатия и коэффициентом $\varkappa_\xi$ для изотермического сжатия при постоянной ξ:

$$\varkappa_{\mathbf{A}=0} = \varkappa_\xi - \frac{a_{T,p}}{V}\left(\frac{\partial \xi}{\partial p}\right)^2_{\mathbf{A}=0,T}. \tag{19.24}$$

Видно, что коэффициент $\varkappa_{\mathbf{A}=0}$ *всегда больше, чем* $\varkappa_\xi$, так как $a_{T,p}$ для устойчивой фазы всегда отрицательно. Иными словами, если давление

изменяется настолько быстро, что состав системы не успевает изменяться, то изменение объема *меньше*, чем изменение объема, происходящее при достаточно медленном изменении давления [1].

Аналогичный расчет можно провести для коэффициента расширяемости. Это приводит к следующему результату

$$\alpha_{A=0} = \alpha_\xi + \frac{a_{T,p}}{V}\left(\frac{\partial \xi}{\partial p}\right)_{A=0,T}\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_{A=0,p}. \qquad (19.25)$$

Частные производные $(\partial\xi / \partial p)_{A=0,T}$ и $(\partial\xi / \partial T)_{A=0,p}$ в (19.24) и (19.25) определяются (19.14).

Если ξ является параметром, определяющим конфигурацию системы (например, степенью дальнего порядка), то вторые члены правых частей уравнений (19.24) и (19.25) можно назвать соответственно *конфигурационной сжимаемостью и конфигурационной расширяемостью.*

Таким образом,

$$\varkappa^{\text{конфиг}} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p}\left(\frac{\partial \xi}{\partial p}\right)_{A=0,T} = -\frac{1}{V}a_{T,p}\left(\frac{\partial \xi}{\partial p}\right)^2_{A=0,T}; \qquad (19.26)$$

$$\alpha^{\text{конфиг}} = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p}\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_{A=0,p} = \frac{1}{V}a_{T,p}\left(\frac{\partial \xi}{\partial p}\right)_{A=0,T}\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_{A=0,p}. \qquad (19.27)$$

Из сравнения (19.16), (19.24) и (19.25) видно, что конфигурационная теплоемкость, конфигурационная сжимаемость и конфигурационная расширяемость связаны простым соотношением

$$C_p^{\text{конфиг}}\varkappa^{\text{конфиг}} = VT(\alpha^{\text{конфиг}})^2$$

или

$$C_p^{\text{конфиг}} = VT\frac{(\alpha^{\text{конфиг}})^2}{\varkappa^{\text{конфиг}}}. \qquad (19.28)$$

Если два из этих коэффициентов измерены экспериментально, третий может быть вычислен.

§ 5. ПРИМЕР РАСЧЕТА КОНФИГУРАЦИОННОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ

Рассчитаем конфигурационную теплоемкость для такого простого случая, каким является реакция изомеризации типа

$$M_1 \rightarrow M_2. \qquad (19.29)$$

Предположим, что это превращение происходит в идеальной системе (идеальный газ или идеальный раствор). Тогда свободная энергия системы равна (см. (6.24) и (7.1))

$$G = n_1(\overset{0}{\mu}_1 + RT\ln x_1) + n_2(\overset{0}{\mu}_2 + RT\ln x_2) \qquad (19.30)$$

или, в расчете на один моль,

$$g = \overset{0}{\mu}_1 + x_2(\overset{0}{\mu}_2 - \overset{0}{\mu}_1) + x_2RT\ln x_2 + (1-x_2)RT\ln(1-x_2). \qquad (19.31)$$

---

[1] J. E. Verschaffelt. Wis-en Naturkundig Tijdschrift, 6, 243 (1933); 7, 140 (1935); Френкель [21].

Сродство в этом случае можно записать в виде (см. (7.26))

$$\mathbf{A} = -\omega - \mathbf{R}T \ln x_2 + \mathbf{R}T \ln (1 - x_2), \tag{19.32}$$

где

$$\omega = \mu_2^0 - \mu_1^0. \tag{19.33}$$

Смысл ω легко установить. В соответствии с табл. 7.1

$$h_{T,\,p} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,\,p} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\omega}{T}\right). \tag{19.34}$$

Если допустить, что в рассматриваемом интервале температур ω постоянна, то

$$h_{T,\,p} = \omega. \tag{19.35}$$

Это приближение эквивалентно тому, что мы пренебрегли различием теплоемкостей M_1 и M_2.

При равновесии $\mathbf{A} = 0$ и из (19.32) следует

$$x_2 = \frac{1}{1 + e^{\omega/\mathbf{R}T}}. \tag{19.36}$$

Если $\omega > 0$ (эндотермическая реакция), то $x_2 \to 0$ при $T \to 0$ и $x_2 \to {}^1/_2$ при $T \to \infty$; легко показать, что $x_2(T)$ монотонно увеличивается с T. Кроме того, система находится в состоянии устойчивого равновесия, поскольку, как было показано в гл. XV, § 12, 13, химическое равновесие в идеальных системах всегда устойчиво.

Если в начальном состоянии $n_1^0 = 1$ и $n_2^0 = 0$, то степень полноты превращения просто равна x_2

$$x_2 = \xi. \tag{19.37}$$

Подставив (19.37) в (19.17), найдем для конфигурационной теплоемкости:

$$\frac{c_p^{\text{конфиг}}}{\mathbf{R}} = \left(\frac{\omega}{\mathbf{R}T}\right)^2 \frac{e^{\omega/\mathbf{R}T}}{(1 + e^{\omega/\mathbf{R}T})^2}. \tag{19.38}$$

Конфигурационная теплоемкость положительна, как это и показано в общем случае, и проходит через максимум при температуре T_m, определяемой уравнением

$$\frac{\omega}{2\mathbf{R}T_m} = \frac{1 + e^{-\omega \mathbf{R}/T_m}}{1 - e^{-\omega/\mathbf{R}T_m}}, \tag{19.39}$$

которому можно придать вид [1]

$$\frac{\omega}{2\mathbf{R}T_m} \tanh \frac{\omega}{2\mathbf{R}T_m} = 1. \tag{19.40}$$

Решение этого уравнения хорошо известно [2]:

$$\frac{\omega}{2\mathbf{R}T_m} = 1{,}199678\ldots \simeq 1{,}20. \tag{19.41}$$

---

[1] По определению $\tanh x = \dfrac{1 - e^{-2x}}{1 + e^{-2x}}$.

[2] Е. Янке, Ф. Эмде. Таблицы функций с графиками и кривыми. М., Физматгиз, 1959.

Зависимость конфигурационной теплоемкости от температуры схематически изображена на рис. 19.2. В точке максимума величина $c_p^{\text{конфиг}}/\mathbf{R}$ равна приблизительно 0,40, т. е. конфигурационная теплоемкость составляет лишь небольшую часть обычной теплоемкости.

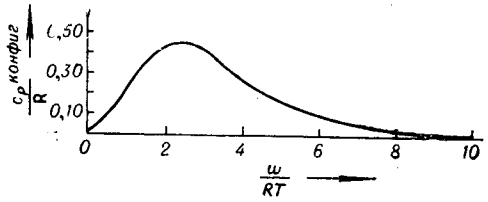


Рис. 19.2. Конфигурационная теплоемкость изомеризации.

Заметим, что если ξ имеет простой вид (19.37), то уравнение (19.31) можно записать в виде

$$g = \mu_1^0 + \omega\xi + \xi\mathbf{R}T\ln\xi + (1-\xi)\mathbf{R}T\ln(1-\xi). \tag{19.42}$$

Мольные энтропия и энтальпия, как видно из (19.30), равны:

$$s = x_1 s_1 + x_2 s_2 - \mathbf{R}x_1\ln x_1 - \mathbf{R}x_2\ln x_2,$$

$$h = x_1 h_1^0 + x_2 h_2^0, \tag{19.43}$$

и при $\xi = x_2$:

$$\left.\begin{aligned} s &= s_1^0 + \xi(s_2^0 - s_1^0) - \mathbf{R}[\xi\ln\xi + (1-\xi)\ln(1-\xi)]; \\ h &= h_1^0 + \xi(h_2^0 - h_1^0). \end{aligned}\right\} \tag{19.43'}$$

Уравнение (19.38) впервые получено Шоттки [1].

Конфигурационные теплоемкости некоторых полиморфных превращений находятся в хорошем согласии с этой формулой. В качестве примеров можно упомянуть превращение серого олова при 29° K, Si при 103° и алмаза при 450° [2]. В этих случаях рассмотренная выше модель, по-видимому, правильно описывает поведение системы; другие явления подобного рода требуют иного подхода и будут обсуждены в следующем параграфе.

§ 6. ТОЧКА КЮРИ. КООПЕРАТИВНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

При изучении свойств эквимолекулярного сплава меди и золота найдено, что вблизи определенной температуры T ($\sim$710° K) его теплоемкость и коэффициент расширяемости проявляют аномалии. Кривая изменения теплоемкости имеет вид, показанный на рис. 19.3.

Температура, при которой наблюдается эта аномалия, называется *температурой Кюри* по аналогии с температурой исчезновения ферромаг-

[1] W. Schottky. Phys. Zeit., 22, 1 (1921); 23, 9 (1922); см. также F. E. Simon. Erg. Naturw., 9, 222 (1930).

[2] Более подробно см. Simon, цит. выше.

нетизма, исследованной П. Кюри. Иногда ее называют *лямбда-точкой* в связи с тем, что вид кривой изменения теплоемкости внешне напоминает греческую букву λ, поэтому мы будем обозначать эту температуру T_λ. Подобная аномалия наблюдается также в жидком гелии вблизи 2° К [1].

Изложенное в предыдущих параграфах наводит на мысль о возможности интерпретации этих явлений на основе предположения о том, что состояние системы определяется тремя переменными T, p, ξ и что в области точки Кюри ξ претерпевает очень быстрое изменение. Аномалия в теплоемкости могла бы, таким образом, быть объяснена в терминах конфигурационной теплоемкости.

В случае сплавов меди и золота природа этой третьей переменной ξ хорошо известна [2]. При низких температурах кристаллическая структура сплава такова, что каждый атом меди окружен атомами золота, и наоборот. Фактически здесь имеются две взаимопроникающие подрешетки a и b, одна из которых занята только атомами золота, а другая — атомами меди. В таком кристалле имеется идеальный *дальний порядок*. Это означает, что, выбрав два узла решетки, как бы далеко они ни были расположены друг от друга, всегда можно определить способ замещения одного из них, если известно, каким атомом занят другой узел. При повышении температуры некоторое количество атомов золота переходит из подрешетки a в подрешетку b, и такое же количество атомов меди занимает места в подрешетке a. Дальний порядок постепенно нарушается и при температуре Кюри исчезает полностью. Выше этой температуры понятие о двух подрешетках теряет смысл, и вероятность замещения любого узла решетки атомом меди или атомом золота одинакова.

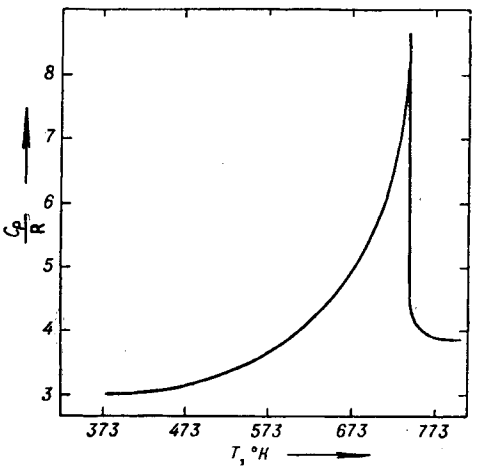


Рис. 19.3. Теплоемкость эквимолекулярной смеси Au — Cu вблизи точки Кюри.

Важно не смешивать понятие о дальнем порядке с понятием о *ближнем порядке* [3]. Даже выше точки Кюри имеется немного бо́льшая вероятность найти по соседству с атомом золота атом меди, и наоборот.

Обозначим через N_+ число «правильно» занятых узлов решетки, т. е. число узлов подрешетки a, занятых Au, и число узлов подрешетки b, занятых Cu. Тогда N_- будет обозначать число узлов, занятых «неправильно», т. е. число узлов подрешетки a, занятых Cu, и узлов подрешетки b, занятых Au.

Степень полноты превращения в упорядоченное состояние теперь можно определить величиной

$$\xi = N_+ - N_-, \tag{19.44}$$

[1] См. В. Кеезом. Гелий. М., ИЛ, 1949.

[2] См. особенно F. C. Nix. W. Shockley. Rev. Mod. Phys., **10**, 1 (1938) [русский перевод: УФН, 20, 344, 536 (1938). (*Прим. ред.*)]

[3] Nix, Shockley, цит. выше; Фаулер и Гуггенгейм [20], гл. XIII.

однако в рассматриваемом случае удобнее пользоваться *интенсивным* параметром ε, определяемым соотношениями:

$$\varepsilon = \frac{\xi}{N} = \frac{N_+ - N_-}{N}; \tag{19.45}$$

$$N = N_+ + N_-. \tag{19.46}$$

Этот параметр можно назвать *степенью упорядоченности* (ср. стр. 38). При полной упорядоченности $N_- = 0$ и $\varepsilon = 1$, а при полном отсутствии дальнего порядка $N_+ = N_-$ и $\varepsilon = 0$.

Этим соотношениям можно придать вид

$$\left.\begin{aligned} N_+ &= \frac{1}{2}N(1+\varepsilon); \\ N_- &= \frac{1}{2}N(1-\varepsilon). \end{aligned}\right\} \tag{19.47}$$

Перейдем теперь к расчету конфигурационной теплоемкости, соответствующей изменению ξ или ε с температурой. Задача заключается главным образом в том, чтобы выяснить причины различия между кривыми на рис. 19.2 и 19.3. В предыдущем параграфе мы предполагали, в связи с идеальностью раствора, что теплота реакции не зависит от состава системы, а следовательно, и от числа прореагировавших молекул. В рассматриваемом же случае энергия, необходимая для обмена местами двух атомов, зависит от природы окружающих атомов. Сначала, когда имеется полная упорядоченность ($\varepsilon = 1$), обмен местами атомов Au и Cu, занимающих узлы 1 и 2 (рис. 19.4), требует некоторой энергии, так как окружение каждого из атомов, принимающих участие в обмене, в результате обмена существенно изменяется. Так, например, атом Cu, который был первоначально окружен z атомами Au (z — число его ближайших соседей), переходит в положение, где он окружен $(z-1)$ атомами Cu и только одним атомом Au. В то же время при полной неупорядоченности ($\varepsilon = 0$) все места в среднем эквивалентны, так что энергия, необходимая для обмена, равна нулю.

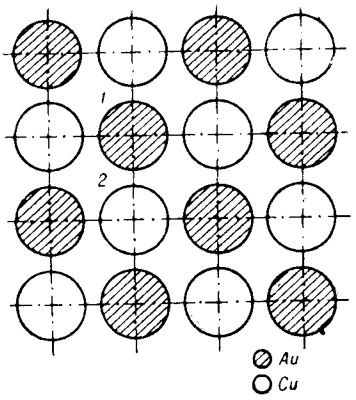


Рис. 19.4.

Рассмотренный случай является одним из примеров *кооперативных явлений*, в которых энергия, необходимая для осуществления элементарного процесса, зависит от состояния всей системы. Чтобы учесть этот кооперативный эффект, допустим, в качестве простейшего предположения, что энергия, необходимая для обмена местами двух различных атомов, определяется выражением

$$U = \omega\varepsilon, \tag{19.48}$$

где ω — энергия, отнесенная к одному атому (а не к одному молю, как в предыдущем параграфе). Эта энергия максимальна при $\varepsilon = 1$ и равна нулю при $\varepsilon = 0$. Если рассматривать разрушение порядка как процесс последовательного обмена пар различных атомов между подрешетками,

то первый акт обмена, совершающийся при $\varepsilon = 1$, потребует энергии ω, в то время как для $(N_- + 1)$-го акта обмена необходима энергия

$$\omega\varepsilon = \omega\frac{N - 2N_-}{N}. \tag{19.49}$$

Общее изменение энергии, вызванное N_- актами обмена, определяется выражением

$$U - U_{N_-=0} = \omega\int_0^{N_-}\frac{N - 2N_-}{N}\,dN_- = \omega\frac{N_+N_-}{N}, \tag{19.50}$$

или

$$U(\varepsilon) = U(1) + \frac{\omega N}{4}(1 - \varepsilon^2). \tag{19.51}$$

Это уравнение определяет различие в поведении двух рассматриваемых нами систем. Сравнение (19.51) и (19.43) (различием между U и H можно пренебречь) показывает, что в рассматриваемом здесь случае энергия зависит от квадрата ε или ξ, в то время как в первом примере эта зависимость была линейной. В то же время энтропия определяется выражением, аналогичным (19.43). Действительно, можно предположить, что наличие дальнего порядка вносит в энтропию вклад, равный изменению энтропии при образовании идеального двойного раствора N_+ и N_- молекул различного вида, т. е.[1]

$$-\mathrm{k}N_+\ln\frac{N_+}{N} - \mathrm{k}N_-\ln\frac{N_-}{N}, \tag{19.52}$$

где k — постоянная Больцмана. Используя параметр ε, этому уравнению можно придать вид

$$\frac{S(\varepsilon)}{\mathrm{k}N} = \frac{S(1)}{\mathrm{k}N} - \frac{1}{2}(1 + \varepsilon)\ln(1 + \varepsilon) - \frac{1}{2}(1 - \varepsilon)\ln(1 - \varepsilon) + \ln 2. \tag{19.53}$$

Пренебрегая членом pV, из (19.51) и (19.53) получаем выражение для свободной энергии:

$$G(\varepsilon) = G(1) + \frac{\omega N}{4}(1 - \varepsilon^2) + \frac{1}{2}N\mathrm{k}T(1 + \varepsilon)\ln(1 + \varepsilon) +$$

$$+ \frac{1}{2}N\mathrm{k}T(1 - \varepsilon)\ln(1 - \varepsilon) - N\mathrm{k}T\ln 2. \tag{19.54}$$

Это уравнение для свободной энергии получено Горским[2] и Брэггом

---

[1] Статистическое обоснование (19.52) состоит в предположении, что вклад в энтропию равен

$$\mathrm{k}\ln\Omega = \mathrm{k}\ln\frac{N!}{N_+!\,N_-!},$$

т. е. определяется числом способов размещения N_+ объектов одного вида и N_- объектов другого вида по N местам; см. гл. III, § 9.

[2] W. Gorsky. Zeit. Phys., **50**, 64 (1928).

и Вильямсом [1]. Сродство, соответствующее параметру ξ, равно

$$A = -\frac{\partial G}{\partial \xi} = -\frac{\partial G}{\partial \varepsilon}\cdot\frac{1}{N} = \frac{1}{2}\omega\varepsilon - \frac{1}{2}kT\ln\frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon}. \qquad (19.55)$$

Следовательно, равновесие устанавливается при

$$\ln\frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon} = \frac{\omega\varepsilon}{kT} \qquad (19.56)$$

или (см. сноску на стр. 287)

$$\tanh u = \frac{2kT}{\omega}u, \qquad (19.57)$$

где введено обозначение

$$u = \frac{\omega\varepsilon}{2kT}. \qquad (19.58)$$

Уравнение (19.57) можно решить графически посредством следующего простого приема. Если на одном и том же графике построить кривые а) $y = \tanh u$ и б) $y = \frac{2kT}{\omega}u$, то решение (19.57) определяется точкой пересечения этих двух линий.

Прямая линия *б* зависит от температуры, в то время как *а* всегда одна и та же. Для ряда температур мы получаем набор линий, подобных линиям *1*, *2* и *3* на рис. 19.5.

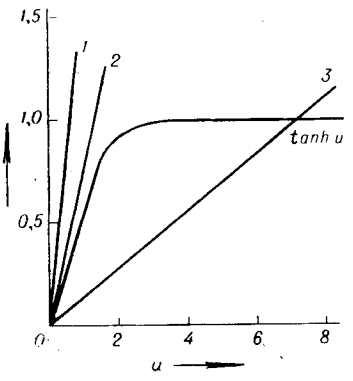


Рис. 19.5. Графический метод решения уравнения (19.57).

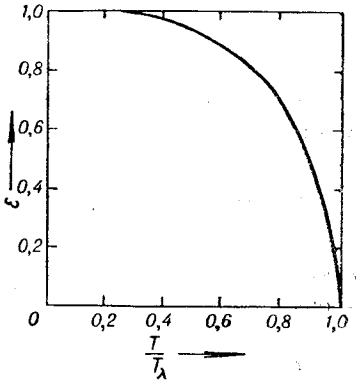


Рис. 19.6. Изменение ε с температурой.

При очень высоких температурах эти линии пересекаются только в начале координат и, следовательно, единственным решением (19.57) является $u = 0$, т. е. $\varepsilon = 0$; это означает, что при высоких температурах система не обладает дальним порядком.

При достаточно низкой температуре, соответствующей, например, линии *3*, имеются две точки пересечения: одна при $\varepsilon = 0$ и другая при $\varepsilon \neq 0$. Чтобы решить, какая из них будет реализоваться в действительности, необходимо исследовать устойчивость системы в этих двух точках.

[1] W. L. Bragg., E. J. Williams. Proc. Roy. Soc., **A145**, 699 (1934).

Для этого рассмотрим знак величины $\partial A / \partial \varepsilon$, равной

$$\frac{\partial A}{\partial \varepsilon} = \frac{\omega}{2} - \frac{kT}{(1+\varepsilon)(1-\varepsilon)}. \tag{19.59}$$

Если $\varepsilon = 0$, то

$$\frac{\partial A}{\partial \varepsilon} = \frac{\omega}{2} - kT, \tag{19.60}$$

т. е.,

$$\left.\begin{array}{l} \text{если } T > \omega/2k, \text{ то } \left(\dfrac{\partial A}{\partial \varepsilon}\right)_{\varepsilon=0} < 0; \text{ состояние устойчиво,} \\ \text{если } T < \omega/2k, \text{ то } \left(\dfrac{\partial A}{\partial \varepsilon}\right)_{\varepsilon=0} > 0; \text{ состояние неустойчиво.} \end{array}\right\} \tag{19.61}$$

Следовательно, решение $\varepsilon = 0$, соответствующее полному отсутствию упорядоченности, отвечает устойчивым состояниям только выше температуры

$$T_\lambda = \omega / 2k, \tag{19.62}$$

которую мы отождествляем с температурой Кюри. В этой точке $\varepsilon = 0$ является решением не только уравнения $A = 0$, но и уравнения $\partial A / \partial \varepsilon = 0$; это соответствует случаю, при котором уравнение (19.56) имеет два совпадающих корня. На рис. 19.5 этой температуре отвечает линия *2*, являющаяся касательной к кривой *a* в начале координат.

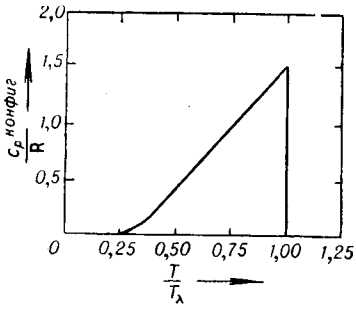


Рис. 19.7. Конфигурационная теплоемкость, соответствующая модели Брэгга — Вильямса.

Применение этого метода решения уравнения (19.57) приводит к равновесным значениям ε, зависимость которых от температуры T изображена на рис. 19.6. Особо следует отметить быстрое изменение ε с температурой вблизи точки Кюри. Вблизи T_λ можно решить (19.57), разлагая левую часть уравнения в ряд и ограничиваясь двумя первыми членами[1], что приводит к

$$\varepsilon^2 \simeq 3\left(\frac{T}{T_\lambda}\right)^2 \frac{T_\lambda - T}{T_\lambda} \simeq 3\frac{T_\lambda - T}{T_\lambda}. \tag{19.63}$$

Эта формула объясняет параболическую форму кривой вблизи T_λ. Чтобы вычислить по уравнению (19.17) конфигурационную теплоемкость, нам необходима производная $(\partial H / \partial \varepsilon)$, равная в соответствии с (19.51)

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \varepsilon}\right)_{T,\,p} = -\frac{1}{2}\omega\varepsilon N. \tag{19.64}$$

Отсюда

$$C_p^{\text{конфиг}} = -\frac{1}{2}\omega\varepsilon N\frac{d\varepsilon}{dT} = -\frac{1}{4}\omega N\frac{d(\varepsilon^2)}{dT}. \tag{19.65}$$

---

[1] $\tanh x = x\left(1 - \dfrac{x^2}{3}\right) + \ldots$

В частности, в лямбда-точке, в связи с (19.63) и (19.62),

$$C_p^{\text{конфиг}} = \frac{3}{4}\frac{\omega N}{T_\lambda} = \frac{3}{2}N\mathrm{k} \tag{19.66}$$

или, в расчете на один моль,

$$c_p^{\text{конфиг}} = \frac{3}{2}\mathbf{R}. \tag{19.67}$$

Конфигурационная теплоемкость, рассчитанная на основе этой модели, изображена на рис. 19.7; она постепенно возрастает при увеличении T до T_λ, а затем резко падает до нуля.

Учет кооперативного эффекта в уравнении (19.17) повышает значение конфигурационной теплоемкости и радикально изменяет характер ее зависимости от температуры.

Модель, которую мы рассмотрели, является в теории точки Кюри лишь первым приближением; однако дальнейшее детальное обсуждение этого вопроса было бы здесь нецелесообразно [1].

§ 7. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРУ КЮРИ. ФОРМУЛЫ ЭРЕНФЕСТА

Область применимости уравнения Клаузиуса — Клапейрона не ограничена обыкновенными фазовыми переходами; оно приложимо к любой системе, состояние которой может быть описано переменными T, p, ξ. При применении его к поставленной здесь задаче мы получим формулу, найденную впервые Эренфестом [2].

Согласно (19.14), вдоль линии равновесия при постоянной ξ

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\xi = \frac{h_{T,p}}{Tv_{T,p}}. \tag{19.68}$$

Используя (19.17) и (19.27), это выражение можно преобразовать следующим образом:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\xi = \frac{h_{T,p}(\partial\xi/\partial T)_p}{Tv_{T,p}(\partial\xi/\partial T)_p} = \frac{C_p^{\text{конфиг}}}{TV\alpha^{\text{конфиг}}}. \tag{19.69}$$

Следовательно, величина $(\partial p/\partial T)_\xi$ определяется, в основном, отношением конфигурационной теплоемкости к конфигурационному коэффициенту расширяемости. Это уравнение, в частности, можно применить к случаю, когда имеется скачок теплоемкости в точке Кюри $\xi = 0$, $\varepsilon = 0$ (см. рис. 19.7). Если скачок обозначить через $C_p' - C_p''$, а соответствующее изменение коэффициента расширяемости через $\alpha' - \alpha''$, то в точке Кюри

$$C_p^{\text{конфиг}} = C_p' - C_p'' \quad \text{и} \quad \alpha^{\text{конфиг}} = \alpha' - \alpha''. \tag{19.70}$$

---

[1] Более подробное статистическое рассмотрение см. особенно в H. A. Kramers, G. Wannier. Phys. Rev., 60, 252, 263 (1941); L. Onsager. Phys. Rev., 65, 117 (1944).

[2] P. Ehrenfest. Proc. K. Akad. Wetensch., 36, 153 (1933).

Уравнение (19.69) тогда принимает форму, приданную ему Эренфестом

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\xi=0} = \frac{C_p' - C_p''}{T\lambda V_\lambda(\alpha' - \alpha'')}. \tag{19.71}$$

Вторая формула, также полученная Эренфестом, вытекает из следующего тождества, справедливого для всех систем, описываемых при равновесии переменными T, p, ξ:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\xi} = \frac{(\partial\xi/\partial T)_p}{(\partial\xi/\partial p)_T}. \tag{19.72}$$

Умножая числитель и знаменатель на $(\partial V / \partial\xi)_{T,\,p}$ и используя (19.26) и (19.27), получаем

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\xi} = \frac{\alpha^{\text{конфиг}}}{\varkappa^{\text{конфиг}}}. \tag{19.73}$$

В частности, в точке Кюри

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\xi=0} = \frac{\alpha' - \alpha''}{\varkappa' - \varkappa''} \tag{19.74}$$

(вторая формула Эренфеста).

При выводе (19.73) мы предполагали лишь, что производные $\partial\xi / \partial p$ и $\partial\xi / \partial T$ существуют; эти производные определяются уравнением (19.14) и имеют определенные значения, если $a_{T,\,p} = 0$. Формула не применима к обыкновенным фазовым переходам, так как в этом случае

$$\left(\frac{\partial G}{\partial\xi}\right)_{T,\,p} = -\mathbf{A} = \mu''(T, p) - \mu'(T, p),$$

откуда

$$a_{T,\,p} = 0.$$

Однако во всех других случаях уравнение (19.73) остается справедливым. В заключение отметим, что вместо того, чтобы умножать (19.72) на $(\partial V / \partial\xi)_{T,\,p}$, мы могли бы умножить его на любое выражение вида $(\partial X / \partial\xi)_{T,\,p}$, где X — произвольная функция от T, p, ξ. Например, умножая на $(\partial H / \partial\xi)_{T,\,p}$ и используя (2.17) и (19.17), получим

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\xi} = \frac{h_{T,\,p}(\partial\xi/\partial T)_p}{h_{T,\,p}(\partial\xi/\partial p)_T} = \frac{C_p^{\text{конфиг}}}{h_T^{\text{конфиг}}}, \tag{19.75}$$

где $h_T^{\text{конфиг}}$ — избыточная теплота, необходимая для изменения давления при постоянной температуре по сравнению с теплотой, требуемой при постоянных T и ξ (см. (2.13)). Другие аналогичные уравнения можно получить таким же способом.

§ 8. ПЕРЕХОДЫ ВЫСШЕГО ПОРЯДКА

Рассмотрим теперь *закрытую* систему, которая, по меньшей мере, двухвариантна. Тогда, отвлекаясь от случая безразличных состояний, в соответствии с теоремой Дюгема (см. гл. XIII, § 6 и 7) все *равновесные*

состояния такой системы можно описать двумя переменными T и p, при этом

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V. \tag{19.76}$$

Если рассматривать равновесное превращение системы, являющееся обыкновенным фазовым переходом, то по крайней мере одна из этих двух первых производных G должна претерпевать разрыв. По этой причине обыкновенные фазовые переходы называют *переходами первого рода* (Эренфест).

В модели Брэгга — Вильямса, рассмотренной в § 6, не только G (определяемая (19.54)), но и S и V изменяются непрерывно при переходе через точку Кюри. В то же время вторые производные

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} &= -\frac{\partial S}{\partial T} = -\frac{C_p}{T}, \\ \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} &= \frac{\partial V}{\partial T} = V\alpha \end{aligned}\right\} \tag{19.77}$$

претерпевают разрывы. По этой причине говорят, что явления в лямбда-точке связаны *с переходами второго рода.*

Таким же способом можно определить переходы третьего, четвертого и более высоких порядков.

§ 9. РАВНОВЕСНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ПОСТОЯННОЙ МАССЕ

Равновесное превращение в двухфазной однокомпонентной системе, в ходе которого массы каждой из двух фаз остаются неизменными, называется равновесным превращением при постоянной массе.

В соответствии с (19.14)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{A=0,\,\xi} = \frac{\Delta'' h}{T \Delta'' v}. \tag{19.78}$$

Индекс ξ напоминает, что относительные количества вещества в обеих фазах остаются неизменными, хотя для рассматриваемой системы этот индекс в левой части уравнения можно было бы и опустить, так как при равновесии ξ зависит только от T; иными словами, условие $A(T, p, \xi) = 0$ здесь сводится к

$$\mu'(T, p) = \mu''(T, p) \tag{19.79}$$

и не зависит от ξ.

Для каждой из фаз справедливо уравнение вида

$$dV' = \left(\frac{\partial V'}{\partial T}\right)_{p,\xi} dT + \left(\frac{\partial V'}{\partial p}\right)_{T,\xi} dp + \left(\frac{\partial V'}{\partial \xi}\right)_{T,p} d\xi, \tag{19.80}$$

так что при равновесном изменении ($A = 0$) при постоянной ξ:

$$\left(\frac{\partial V'}{\partial T}\right)_{\xi,\,A=0} = \left(\frac{\partial V'}{\partial T}\right)_{p,\xi} + \left(\frac{\partial V'}{\partial p}\right)_{T,\xi}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{A=0} = \left(\frac{\partial V'}{\partial T}\right)_{p,\xi} + \left(\frac{\partial V'}{\partial p}\right)_{T,\xi} \cdot \frac{\Delta'' h}{T \Delta'' v}. \tag{19.81}$$

Поделив это уравнение на n', число молей в первой фазе, получим

$$\left(\frac{\partial v'}{\partial T}\right)_{\xi,\ A=0} = \left(\frac{\partial v'}{\partial T}\right)_{p,\xi} + \frac{\Delta'' h}{T\Delta'' v}\left(\frac{\partial v'}{\partial p}\right)_{T,\xi} \tag{19.82}$$

и аналогично для второй фазы:

$$\left(\frac{\partial v''}{\partial T}\right)_{\xi,\ A=0} = \left(\frac{\partial v''}{\partial T}\right)_{p,\xi} + \frac{\Delta'' h}{T\Delta'' v}\left(\frac{\partial v''}{\partial p}\right)_{T,\xi}. \tag{19.83}$$

Эти уравнения можно применить, например, к равновесию жидкость—пар. Если предположить, что пар ведет себя как идеальный газ, и пренебречь мольным объемом жидкости по сравнению с мольным объемом газа, то уравнение (19.83) упрощается. В этом случае

$$\left(\frac{\partial v^{\text{г}}}{\partial T}\right)_{\xi,\ p} = \frac{\mathbf{R}}{p} = \frac{v^{\text{г}}}{T};$$

$$\left(\frac{\partial v^{\text{г}}}{\partial p}\right)_{T,\xi} = -\frac{\mathbf{R}T}{p^2} = -\frac{(v^{\text{г}})^2}{\mathbf{R}T}$$

и, кроме того,

$$\Delta_l'' v = \Delta_e v = v^{\text{г}} - v^{\text{ж}} \approx v^{\text{г}} \approx \frac{\mathbf{R}T}{p}.$$

Следовательно,

$$\left(\frac{\partial v^{\text{г}}}{\partial T}\right)_{\xi,\ A=0} = \frac{v^{\text{г}}}{T}\left(1 - \frac{\Delta_e h}{\mathbf{R}T}\right) \tag{19.84}$$

Для всех температур, достаточно удаленных от критической, обычно

$$\Delta_e h \gg \mathbf{R}T, \tag{19.85}$$

в связи с чем

$$\left(\frac{\partial v^{\text{г}}}{\partial T}\right)_{\xi,\ A=0} < 0. \tag{19.86}$$

Следовательно, мольный объем паровой фазы уменьшается с ростом температуры, т. е. можно сказать, что *плотность насыщенного пара возрастает с температурой*. Вместе с тем мольный объем жидкости при повышении температуры увеличивается, а ее плотность уменьшается.

В заключение рассмотрим теплоемкость при равновесном превращении при постоянной массе. Из (2.13), (19.78) и (4.42) для такого превращения получаем

$$C_{\xi,\ A=0} = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{\xi,\ A=0} = h_{T,\xi}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\xi,\ A=0} + C_{p,\xi} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,\xi}\frac{\Delta'' h}{\Delta'' v} + C_{p,\xi}. \tag{19.87}$$

Уравнение (19.87) может быть использовано для расчета теплоемкости каждой из двух фаз в системе жидкость — пар. Определяемые им теплоемкости называются *теплоемкостями при насыщении*.

Эти величины равны (ср. (19.82))

$$c^{\text{ж}}_{\xi,\ A=0} = c^{\text{ж}}_{p,\xi} = \frac{\Delta'' h}{\Delta'' v}\left(\frac{\partial v^{\text{ж}}}{\partial T}\right)_{p,\xi}, \tag{19.88}$$

$$c^{\text{г}}_{\xi,\,A=0} = c^{\text{г}}_{p,\,\xi} - \frac{\Delta'' h}{\Delta'' v}\left(\frac{\partial v^{\text{г}}}{\partial T}\right)_{p,\,\xi}. \qquad (19.89)$$

Для конденсированной фазы $\partial v^{\text{ж}} / \partial T$ мала (см. гл. XII, § 1), так что

$$c^{\text{ж}}_{\xi,\,A=0} \approx c^{\text{ж}}_{p,\,\xi}. \qquad (19.90)$$

В то же время для паровой фазы второй член может оказаться более важным. Так, для паров воды при 100° С [1] получим (используя грамм в качестве единицы массы)

$$\underline{c}^{\text{г}}_{p,\,\xi} = 0{,}47 \ кал/г \cdot град;$$

$$\Delta_e \underline{h} = 538{,}7 \ кал/г;$$

$$\underline{v}^{\text{г}} = 1674{,}0 \ см^3/г;$$

$$\underline{v}^{\text{ж}} = 1 \ см^3/г,$$

$$(\partial \underline{v}^{\text{г}} / \partial T)_{p,\,\xi} = 4{,}81 \ см^3/г \cdot град,$$

так что

$$\underline{c}^{\text{г}}_{\xi,\,A=0} = 0{,}47 - 1{,}55 = -1{,}08 \ кал/г \cdot град.$$

Чтобы повысить температуру при постоянной ξ, т. е. не допуская дальнейшего испарения, систему необходимо сжать. Отрицательная теплоемкость означает просто, что количество теплоты, выделяемое газом при его сжатии, больше теплоты, которую необходимо подвести к газу для повышения его температуры.

---

[1] По M. Planck. Thermodynamik, 6th. Edn. стр. 154 (Berlin, 1921). Treatise on Thermodynamics, 3rd Ed. (London, 1927). [(Есть русский перевод: М. Планк. Термодинамика. ГИЗ, 1925. *(Прим. ред.)*] См. также Шоттки, Улих, Вагнер [42], стр. 505.

ГЛАВА XX

РАСТВОРЫ

§ 1. ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Растворами, по определению, являются конденсированные (жидкие или твердые) фазы, состоящие из нескольких компонентов. Необходимо с самого же начала подчеркнуть, что неправильно сравнивать состояние растворенного вещества даже в очень разбавленном растворе с состоянием его молекул в газе [1]. Это наглядно иллюстрируется хотя бы тем, что теплота растворения твердого вещества обычно очень близка к теплоте плавления и значительно отличается от теплоты сублимации. Так, например, теплота растворения нафталина в различных растворителях колеблется от 4180 до 5110 *кал/моль*. Теплота плавления нафталина равна 4570 *кал/моль*, в то время как теплота сублимации 11 300 *кал/моль*.

Фундаментальное отличие состояния в растворе от состояния в газе становится также очевидным, если сравнить растворимость вещества с давлением его паров при той же температуре [2]. Так, например, в одном литре воды при 20° С можно растворить 75 *г* гидрохинона, что соответствует концентрации 0,59 *моль/г*. При этой же температуре давление пара гидрохинона близко к 10^{-6} *мм рт. ст.*, что соответствует концентрации в газе около $0{,}59 \cdot 10^{-10}$ *моль/л*.

§ 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ РАСТВОРОВ

Ввиду разнообразия в поведении важно классифицировать растворы в соответствии с их термодинамическими свойствами. С этой точки зрения мы будем различать *идеальные* и *неидеальные* растворы.

Идеальный раствор является специальным случаем идеальной системы, определение которой было дано в гл. VII. Химические потенциалы в идеальном растворе имеют простую форму (7.1), а именно

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus}(T, p) + \mathbf{R}T \ln x_i. \tag{20.1}$$

Если образующие раствор вещества находятся в растворе в приблизительно одинаковых концентрациях, оснований для введения понятий

[1] См. работы K. L. Wolf'a и его школы, ср. H. G. Trieschmann. Z. physik. Chem., **B39**, 109 (1938).

[2] Равновесное давление пара вещества иногда можно трактовать как его растворимость в вакууме. См. Е. С. Рудаков, ДАН, **142**, 629 (1961). (*Прим. ред.*)

«растворитель» и «растворенное вещество» не имеется. Если же одно из веществ присутствует в растворе в намного бóльшей концентрации, чем другие, оно будет называться нами растворителем. В этих случаях мы будем обозначать растворитель индексом 1, а индексы 2, 3 ... относить к различным растворенным веществам.

Экспериментально установлено, что все достаточно разбавленные растворы, в которых мольные доли всех растворенных веществ достаточно близки к нулю, ведут себя как идеальные растворы. К такому же выводу приводит и статистическая механика (см. § 5).

Концентрация, при которой в данном растворе начинают обнаруживаться заметные отклонения от идеальности, очень сильно зависит от природы образующих его веществ.

Так, в растворах сильных электролитов эти отклонения существенны даже при очень малых концентрациях электролита, что, очевидно, связано с дальнодействием электростатических сил. В то же время в таких растворах, как хлорбензол — бромбензол, в которых молекулы обоих компонентов очень сходны по своей химической структуре, во всем возможном интервале концентраций наблюдаются очень небольшие отклонения от идеальности. Растворы, остающиеся идеальными при всех концентрациях, называются *идеальными растворами*[1]. Условия, которые должны соблюдаться для того, чтобы раствор был идеальным, будут рассмотрены нами в следующем параграфе.

Рассмотрим теперь зависимость $\mu_i^{\ominus}(T, p)$ от давления. Введем коэффициент сжимаемости $\varkappa_i^{\mathrm{id}}$, равный

$$\varkappa_i^{\mathrm{id}} = -\frac{1}{v_i^{\mathrm{id}}}\left(\frac{\partial v_i^{\mathrm{id}}}{\partial p}\right)_T, \tag{20.2}$$

где v_i^{id} — парциальный мольный объем компонента i в идеальном растворе. В первом приближении коэффициент $\varkappa_i^{\mathrm{id}}$ можно считать независящим от давления, подобно тому, как это было сделано при рассмотрении однокомпонентной конденсированной фазы (ср. (12.10)). Тогда

$$v_i^{\mathrm{id}} = v_i^{\mathrm{id}}(T\ 0)(1 - \varkappa_i^{\mathrm{id}}\ p),$$

где v_i^{id} $(T, 0)$ — экстраполированный на нулевое давление парциальный мольный объем компонента i в идеальном растворе при температуре T.

Из (7.21) теперь следует

$$\left(\frac{\partial \mu_i^{\ominus}(T,p)}{\partial p}\right)_T = v_i^{\mathrm{id}}(T, 0)(1 - \varkappa_i^{\mathrm{id}}\ p)$$

---

[1] В англо-американской литературе для обозначения раствора, удовлетворяющего (20.1) во всем интервале концентраций, чаще всего пользуются термином «*perfect solution*», раствор же, подчиняющийся (20.1) лишь в некоторой области концентраций, в пределах этой области именуется «*ideal solution*». «*Perfect solution*» является, таким образом, частным случаем «*ideal solution*». В русской терминологии этим различным понятиям отвечает термин «идеальный раствор», содержание которого приходится устанавливать по контексту (обычно он используется в первом смысле). Кроме того, для обозначения разбавленных растворов, подчиняющихся (20.1), используется термин «идеальный разбавленный раствор», причем слово «разбавленный», к сожалению, часто опускается, что нередко приводит к досадным недоразумениям. (*Прим. ред.*)

или, после интегрирования,

$$\mu_i^{\ominus}(T,p) = \mu_i^{\dagger}(T) + pv_i^{\infty}(T,0)\left(1-\frac{1}{2}\varkappa_i^{\mathrm{id}}\,\mathrm{p}\right). \tag{20.3}$$

Из (10.35), (10.36), (20.1) и (20.3) следует, что химические потенциалы в смеси идеальных газов и в идеальном растворе одинаковым образом зависят от мольной доли, но совершенно по-разному зависят от приложенного давления. Обе системы идеальны, но функциональная зависимость $\mu_i^{\ominus}(T, p)$ от p в обоих случаях различна.

В случае неидеальных растворов в соответствии с (7.63) будем записывать химические потенциалы в виде

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus}(T,p) + \mathbf{R}T\ln x_i\gamma_i, \tag{20.4}$$

где γ_i — коэффициент активности компонента i. Необходимо помнить, что значения $\mu_i^{\ominus}(T, p)$ и γ_i зависят от выбора идеальной системы сравнения (см. гл. XXI, § 3).

Так как все растворы при достаточном разбавлении становятся идеальными, мы часто будем выбирать в качестве идеального состояния сравнения состояние раствора при бесконечном разбавлении. Тогда

$$\gamma_i \to 1 \tag{20.5}$$

при

$$x_1 \to 1 \tag{20.6}$$

и

$$x_2, x_3, \ldots, x_c \to 0.$$

Однако в гл. XXI, § 3 мы увидим, что иногда удобно выбирать другие идеальные состояния сравнения. Основное преимущество, которое дает использование коэффициентов активности, состоит в том, что они позволяют в уравнениях для неидеального раствора сохранить простое формальное сходство с уравнениями для идеальных систем.

Общее условие идеальности, как легко установить, сравнив (20.1) и (20.4), заключается в том, что

$$\gamma_i(T, p, x_2, \ldots, x_c) = 1, \quad i = 1, 2, \ldots, c. \tag{20.7}$$

Для характеристики неидеальности системы по отношению к растворителю часто предпочтительнее вместо коэффициента активности использовать *осмотический коэффициент* ϕ Бьеррума и Гуггенгейма. При этом химический потенциал растворителя записывается в форме

$$\mu_i = \mu_i^{0}(T, p) + \phi\mathbf{R}T\ln x_1. \tag{20.8}$$

Сопоставляя это выражение с (20.4), найдем, что

$$\phi\ln x_1 = \ln x_1, \gamma_1 \tag{20.9}$$

или

$$\phi - 1 = \ln\gamma_1 / \ln x_1. \tag{20.9'}$$

При использовании осмотического коэффициента (который, кстати сказать, с равным основанием можно было бы назвать также коэффициентом точки кипения или точки замерзания) формальное сходство с уравнением для идеальных растворов отчасти теряется, но зато коэффициент ϕ намного более чувствителен к небольшим отклонениям от неидеальности, чем коэффициент активности. Действительно, в разбавленных растворах x_1

близка к единице; при этом γ_1 также приближается к единице (см. (20.5), (20.6)) и $\ln \gamma_1$ почти равен нулю. В то же время деление $\ln \gamma_1$ на очень малую величину $\ln x_1$ может приводить к весьма большим значениям $\phi - 1$.

§ 3. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ИДЕАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Раствор является идеальным, если уравнение (20.1) применимо к нему во всем возможном интервале концентраций. Положив $x_i = 1$, мы увидим, что $\mu_i^{\ominus}(T, p)$ в (20.1) есть просто химический потенциал чистого компонента i при тех же самых температуре и давлении, т. е. $\mu_i^{\ominus}(T, p)$. Член $\mathbf{R}T \ln x_i$, таким образом, соответствует изменению химического потенциала в результате смешения (при образовании идеального раствора).

Свободная энергия Гиббса в расчете на один моль двойной смеси определяется выражением

$$g = x_1\mu_1 + x_2\mu_2 = g^0 + \mathbf{R}Tx_1 \ln x_1 + \mathbf{R}Tx_2 \ln x_2, \tag{20.10}$$

где g^0 — средняя мольная свободная энергия n_1 молей компонента 1 и n_2 молей компонента 2, взятых по отдельности при температуре T и давлении p, т. е.

$$g^0 = \frac{n_1 g_1^0 + n_2 g_2^0}{n_1 + n_2}. \tag{20.10'}$$

Изменение g в результате смешения компонентов 1 и 2 или *свободная энергия смешения* g^M определяется выражением

$$g^M = \mathbf{R}Tx_1 \ln x_1 + \mathbf{R}Tx_2 \ln x_2. \tag{20.11}$$

Такая простая форма уравнения для свободной энергии смешения характерна только для идеальных растворов. Соответствующая этому уравнению *энтальпия смешения* равна нулю, так как (см. (4.32))

$$-\frac{h^M}{T^2} = \frac{\partial\left(\frac{g^M}{T}\right)}{\partial T} = 0. \tag{20.12}$$

Смешение двух компонентов, образующих идеальный раствор, происходит без изменения энтальпии. Это означает, что, если компоненты смешиваются при постоянных T и p, не наблюдается выделения или поглощения тепла, так как при $p = \text{const}$ из первого закона термодинамики (см. (2.15)) следует, что

$$dQ = dH. \tag{20.13}$$

и, если dH равно нулю, это же можно сказать и о dQ. Если же смешение происходит при постоянном давлении, но *адиабатически*, при смешении не наблюдается изменения температуры.

Объем системы при образовании идеального раствора также не изменяется, иными словами, для идеальных растворов *объем смешения* v^M равен нулю. Это следует из

$$v^M = \frac{\partial g^M}{\partial p} = 0. \tag{20.14}$$

Объем идеального раствора равен объему, который занимали n_1 молей компонента 1 и n_2 молей компонента 2 при данных T и p до смешения, т. е.

процесс смешения не сопровождается ни сжатием, ни расширением. Поэтому, обозначив мольные объемы чистых компонентов 1 и 2 через $v_1^0(T, p)$ и $v_2^0(T, p)$, для среднего мольного объема раствора можно записать

$$v = x_1 v_1^0 + x_2 v_2^0, \tag{20.15}$$

т. е. средний мольный объем является линейной функцией мольной доли. На рис. 20.1 это иллюстрируется на примере смеси *н*-пропилацетата и этилпропионата при 20° С.

Из (20.12) и (20.14) следует, что *энергия смешения*, равная (см. (3.12))

$$u^M = h^M - pv^M, \tag{20.16}$$

также должна быть равна нулю.

Рассмотрим, наконец, *энтропию смешения*, которую можно найти, дифференцируя (20.11) по температуре (см. (4.29)):

$$s^M = -\frac{\partial g^M}{\partial T} = -x_1 \mathbf{R} \ln x_1 - x_2 \mathbf{R} \ln x_2. \tag{20.17}$$

Выражения для энтропии смешения при образовании идеальных растворов и смесей идеальных газов (ср. (10.32)), таким образом, совпадают.

Рассмотренные свойства позволяют нам сформулировать некоторые положения об условиях, которым должны удовлетворять молекулы для того, чтобы они могли образовать идеальный раствор.

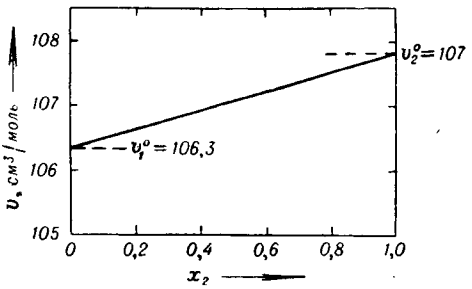


Рис. 20.1. Мольный объем как функция состава в системе этилпропионат (1) — пропилацетат (2) при 20° С (по Тиммермансу [45], стр. 121).

Внутренняя энергия раствора тесно связана с взаимодействием между молекулами. Равенство энергии смешения нулю или, иными словами, то, что в процессе смешения внутренняя энергия не изменяется, означает, что энергия взаимодействия между различными молекулами в растворе должна быть равна среднему арифметическому из энергий взаимодействия молекул в двух чистых жидкостях (см. гл. XXIV, § 4).

Рассмотрим теперь энтропию смешения, определяемую (20.17). Чтобы интерпретировать это уравнение, необходимо использовать формулу Больцмана, связывающую число доступных системе конфигураций с ее энтропией (см. гл. III, § 9). Если это число в результате смешения возрастает в Ω раз, то энтропию смешения можно найти по формуле

$$S^M = \mathbf{k} \ln \Omega. \tag{20.18}$$

Чтобы оценить величину Ω для двойного раствора, рассмотрим модель раствора, в которой предполагается, что все молекулы находятся в узлах трехмерной решетки. Допустим, что всего имеется N узлов, и каждая молекула занимает один узел. Тогда Ω есть число размещений N_1 молекул 1 и N_2 молекул 2 по $N = N_1 + N_2$ местам. Это число равно числу отличающихся друг от друга перестановок

$$\Omega = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!}. \tag{20.19}$$

Деление на $N_1!$ и $N_2!$ необходимо, так как N_1 молекул 1 неразличимы между собой, так же как и N_2 молекул 2. Используя формулу Стирлинга, справедливую при больших x

$$x! = \left(\frac{x}{e}\right)^x, \tag{20.20}$$

где e — основание натуральных логарифмов, можно найти, что энтропия смешения (20.18) равна

$$S^M = -kN_1 \ln \frac{N_1}{N} - kN_2 \ln \frac{N_2}{N} = -Rn_1 \ln x_1 - Rn_2 \ln x_2. \tag{20.21}$$

Энтропия смешения в расчете на один моль поэтому равна

$$s^M = S^M / (n_1 + n_2) = -Rx_1 \ln x_1 - Rx_2 \ln x_2, \tag{20.22}$$

что полностью совпадает с выведенным нами ранее выражением для энтропии смешения в идеальном растворе.

Приведенное выше обоснование поучительно с двух точек зрения. Во-первых, чтобы получить (20.19), мы должны были допустить, что молекулы 1 и 2 имеют приблизительно одинаковые размеры, иначе каждая из них не могла бы занимать по одному узлу в решетке. Если бы, например, молекулы сорта 1 занимали по три места в решетке, а молекулы 2 — только по одному, то комбинаторный фактор (20.19) нужно было бы заменить другим выражением, что привело бы к другому уравнению для энтропии смешения (см. гл. XXV).

Раствор может быть идеальным только в том случае, если образующие его компоненты достаточно сходны друг с другом как в отношении взаимодействий между их молекулами, так и в отношении формы и размера молекул. Эти общие соотношения подтверждаются опытом, так как наиболее близкими к идеальным являются смеси изотопов и оптически активных изомеров [1]. Законы идеальных растворов являются, таким образом, предельными законами, соблюдающимися тем точнее, чем больше сходство между компонентами в отношении размера, формы и энергии молекул.

Приведенное выше статистическое обоснование интересно и с другой точки зрения. Можно задаться вопросом, почему газовая постоянная **R** появляется в уравнениях для химического потенциала, относящихся не только к идеальным газам, но и к идеальным растворам. То обстоятельство, что существуют и идеальные твердые растворы (например, сплавы Cu—Ni), заставляет отказаться от предположения, что эта константа каким-то образом фундаментально связана именно с газообразным и жидким состояниями. Статистический подход показывает, что постоянная **R** переходит в выражение для химического потенциала из уравнения Больцмана (20.18). Это совершенно общее статистическое уравнение не зависит от каких-либо предположений о физическом состоянии системы, и именно поэтому **R** появляется не только в формулах для идеальных газов, но и в формулах для жидких и твердых растворов.

В заключение нужно отметить, что мы определили идеальные растворы уравнением (20.1) для химических потенциалов их компонентов и, исходя из этого уравнения, установили обсуждавшиеся в этом параграфе свойства идеальных растворов. Следовательно, чтобы раствор был идеальным, все эти свойства должны проявляться *одновременно*. Так, смесь, образующуюся без теплового эффекта и без изменения объема, еще нельзя считать

[1] См. Тиммерманс [45], гл. I—IV.

идеальной. Необходимо, чтобы и энтропия смешения удовлетворяла (20.17). Позднее мы рассмотрим растворы, называемые *атермальными*, в которых отклонения от идеальности обусловлены исключительно энтропийным членом.

§ 4. ИДЕАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ И ИДЕАЛЬНЫЕ РАЗБАВЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ

Как и во всех идеальных системах (см. (7.20) и (7.21)), парциальные мольные энтальпии h_i^{id} и парциальные мольные объемы v_i^{id} компонентов идеального или идеального разбавленного раствора зависят только от T и p. Для средней мольной энтальпии и среднего мольного объема можно записать

$$\left.\begin{aligned} h &= \sum_i x_i h_i^{id}; \\ v &= \sum_i x_i v_i^{id}. \end{aligned}\right\} \tag{20.23}$$

В *идеальных* растворах эти формулы справедливы при всех значениях мольных долей и, в частности, при $x_i = 1$, $x_j = 0$ $(i \neq j)$. Отсюда следует, что в этом случае h_i^{id} и v_i^{id} равны соответственно мольной энтальпии h_i^0 и мольному объему v_i^0 чистого компонента i.

В то же время в растворе, который становится идеальным лишь при достаточном разбавлении, уравнения (20.23) точно выполняются только при x_1, близком к единице. В очень разбавленном растворе для растворителя

$$h_1^{id} = h_1^0; \qquad v_1^{id} = v_1^0, \tag{20.24}$$

но для растворенных веществ в общем случае

$$h_s^{id} \neq h_s^0; \quad v_s^{id} \neq v_s^0, \quad s = 2, 3, \ldots, c. \tag{20.25}$$

Это различие между идеальным и идеальным разбавленным раствором является следствием того, что энтальпия и объем смешения, которые равны нулю для идеального раствора, не обязательно должны быть равны нулю для идеального разбавленного раствора. Рассмотрим для простоты разбавленный двойной раствор. Энтальпия его компонентов до смешения равна

$$H^0 = n_1 h_1^0 + n_2 h_2^0, \tag{20.26}$$

тогда как энтальпия раствора

$$H = n_1 h_1^0 + n_2 h_2^{id}, \tag{20.27}$$

откуда

$$h^M = \frac{H - H^0}{n_1 + n_2} = x_2 (h_2^{id} - h_2^0). \tag{20.28}$$

Из (20.13) следует, что образование раствора из чистых компонентов при постоянных T и p сопровождается тепловым эффектом, величина которого определяется (20.28) (см. также гл. XXIV, § 2). Аналогичным выражением определяется и объем смешения:

$$v^M = x_2 (v_2^{id} - v_2^0), \tag{20.29}$$

где образование идеального разбавленного раствора в общем случае сопровождается сжатием или расширением. Но несмотря на то, что образование раствора сопровождается изменением объема и тепловым эффектом, средняя мольная энтальпия и средний мольный объем в соответствии с (20.23) в некотором интервале концентраций, отвечающем идеальному поведению, линейно зависят от мольной доли.

На рис. 20.2 изображены мольные объемы системы этилацетат — анилин при —9° С. Растворы анилина в этилацетате вплоть до мольной доли анилина 0,05 можно рассматривать как идеальные разбавленные растворы, до тех пор, пока речь идет об их плотности. Растворы этилацетата в анилине обладают свойствами идеального разбавленного раствора при мольной доле этилацетата менее 0,075.

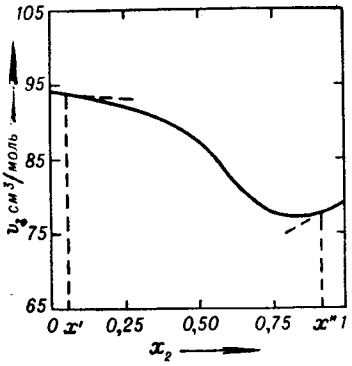


Рис. 20.2. Мольный объем как функция состава в системе этилацетат (1) — анилин (2) при —9° С.

Так как парциальные мольные объемы и энтальпии компонентов идеального разбавленного раствора не зависят от концентрации раствора, смешение двух идеальных разбавленных растворов одних и тех же веществ в одном и том же растворителе происходит без теплового эффекта и без изменения объема.

Полезно также подчеркнуть, что поскольку энтропия идеального разбавленного раствора определяется выражением

$$s = [x_1 s_1^0 + x_2 s_2^{\ominus}] - R[x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2], \tag{20.30}$$

энтропия смешения двух чистых компонентов при образовании идеального разбавленного раствора не равна так называемой «идеальной энтропии смешения» (20.17) и отличается от нее на величину $x_2(s_2^{\ominus} - s_2^0)$. «Идеальная» же энтропия смешения относится к процессу смешения чистого компонента 1 с гипотетическим веществом, мольная энтропия которого равна $s_2^{\ominus}$.

Заключения, к которым мы пришли в этом параграфе, являются, естественно, прямым следствием принятого нами определения идеальных систем, при котором $\mu^{\ominus}$, $h^{\ominus}$, $s^{\ominus}$, $v^{\ominus}$ и т. д. не обязательно совпадают с соответствующими величинами для чистых компонентов.

§ 5. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ПРЕДЕЛЬНЫХ ЗАКОНОВ ОЧЕНЬ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ

Мы уже отмечали, что при достаточном разбавлении все растворы становятся идеальными. Это предельное поведение можно истолковать со статистической точки зрения посредством рассуждений, аналогичных использованным в § 3 при рассмотрении свойств идеального раствора[1].

В достаточно разбавленном растворе можно пренебречь взаимодействием между молекулами растворенного вещества. Поэтому каждая молекула 2 будет вносить одинаковый вклад в энергию системы, которую можно записать в виде

$$U = N_1 \varepsilon_1(T, p) + N_2 \varepsilon_2(T, p). \tag{20.31}$$

[1] A. J. Staverman. Rec. trav. chim., 60, 76 (1941); J. J. Hermans. Colloid Science. vol. II (N. Y., Amsterdam, London, 1949), гл. III.

Рассмотрим теперь число возможных конфигураций Ω. В достаточно разбавленном растворе это число равно числу способов, которыми можно разместить в растворе N_2 молекул растворенного вещества. Если $\Phi(N_1, N_2)$ есть число размещений, полученное при допущении о различимости отдельных молекул 2, то

$$\Omega = \frac{\Phi(N_1,\ N_2)}{N_2!}. \tag{20.32}$$

Деление на $N_2!$ необходимо, так как, считая молекулы 2 различимыми, мы сосчитали каждую из возможных конфигураций $N_2!$ раз.

Допустим теперь, что имеется $B(N_1)$ возможных конфигураций, посредством которых можно разместить в растворе любую из молекул вида 2. Так как число молекул 2 очень мало по сравнению с числом молекул вида 1, число возможных размещений всех N_2 молекул 2 будет равно

$$\Phi(N_1, N_2) = [B(N_1)]^{N_2}. \tag{20.33}$$

Подставляя это значение Φ в (20.32) и используя (20.18) и (20.20), получим для энтропии смешения

$$\frac{S^M}{\mathrm{k}} = N_2 \ln B - N_2(\ln N_2 - 1). \tag{20.34}$$

Общая энтропия раствора соответственно равна

$$S = N_1 s_1^0 + N_2 s_2^0 + \mathrm{k}N_2 \ln B - \mathrm{k}N_2(\ln N_2 - 1). \tag{20.35}$$

Чтобы получить свободную энергию, мы пренебрежем членом pV, который мал для конденсированных фаз. Тогда

$$G = N_1(\varepsilon_1 - Ts_1^0) + N_2(\varepsilon_2 - Ts_2^0) - \mathrm{k}TN_2 \ln B - \\ - \mathrm{k}TN_2(\ln N_2 - 1). \tag{20.36}$$

Химические потенциалы в расчете на одну молекулу соответственно равны:

$$\frac{\mu_1}{\mathrm{N}} = \frac{\partial G}{\partial N_1} = \varepsilon_1 - Ts_1^0 - \mathrm{k}TN_2 \frac{\partial \ln B}{\partial N_1};$$

$$\frac{\mu_2}{\mathrm{N}} = \frac{\partial G}{\partial N_2} = \varepsilon_2 - Ts_2^0 + \mathrm{k}T \ln \frac{N_2}{B}. \tag{20.37}$$

Заметим, что B представляет собой число мест, которые могут быть заняты одной молекулой 2 среди N_1 молекул растворителя. Поэтому это число должно быть пропорционально объему фазы и, следовательно, N_1, т. е.

$$B(N_1) = N_1 \beta(T, p). \tag{20.38}$$

Подставляя (20.30) в (20.37), получим в расчете на один моль:

$$\left.\begin{aligned} \mu_1 &= \mu_1^0(T, p) - \mathrm{R}T \frac{N_2}{N_1}; \\ \mu_2 &= \mu_2^{\ominus}(T, p) + \mathrm{R}T \ln \frac{N_2}{N_1}. \end{aligned}\right\} \tag{20.39}$$

где [1]

$$\mu_2^{\ominus} = \mu_2^0 - \mathbf{R}T \ln \beta. \tag{20.40}$$

Так как раствор очень разбавлен, то

$$\frac{N_2}{N_1} \approx x_2 \approx -\ln(1 - x_2) = -\ln x_1,$$

и, в этом приближении, химические потенциалы в достаточно разбавленном растворе имеют вид:

$$\mu_1 = \mu_1^0(T,\ p) + \mathbf{R}T \ln x_1;$$

$$\mu_2 = \mu_2^{\ominus}(T,\ p) + \mathbf{R}T \ln x_2. \tag{20.41}$$

Таким образом, исходя из рассмотренной модели, мы пришли к законам идеальных растворов и должны заключить, что при достаточном разбавлении все растворы ведут себя как идеальные разбавленные растворы.

§ 6. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ

Помимо мольных долей концентрацию можно также выразить через *весовые доли*.

$$w_i = \frac{m_i}{m}, \tag{20.42}$$

которые, разумеется, должны удовлетворять соотношению

$$\sum_i w_i = 1. \tag{20.42'}$$

Переход от мольных долей к весовым и обратно производят с помощью формул

$$w_i = \frac{m_i}{m} = \frac{n_i M_i}{\sum_i n_i M_i} = \frac{x_i M_i}{\sum_i x_i M_i}, \tag{20.43}$$

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{m_i/M_i}{\sum_i (m_i/M_i)} = \frac{w_i}{M_i \sum_i (w_i/M_i)}. \tag{20.44}$$

В частности, для двойной смеси

$$w_2 = \frac{x_2}{\frac{M_1}{M_2} + x_2\left(1 - \frac{M_1}{M_2}\right)}; \qquad x_2 = \frac{w_2}{\frac{M_2}{M_1} + w_2\left(1 - \frac{M_2}{M_1}\right)}. \tag{20.45}$$

---

[1] Уравнение (20.40) не совсем верно, так как ε_2 в (20.31) не совпадает с $\varepsilon_2^0 = U_2^0/N_2$ и зависит от природы растворителя. Следовало записать:

$$\mu_2^{\ominus} = \mu_2^0 + \mathbf{N}(\varepsilon_2 - \varepsilon_2^0) - \mathbf{R}T \ln \beta \quad (\textit{Прим. ред.})$$

Интересное свойство, связывающее мольные и весовые доли, обнаруживается при применении (20.43) и (20.44) к двухфазным системам. Из этих уравнений следует, что если мольные доли всех компонентов одинаковы в обеих фазах, то одинаковы и весовые доли. Иными словами, если для каждого из компонентов

$$x_i' = x_i'' \qquad (i = 1, \ldots, c),$$

то и

$$w_i' = w_i'' \qquad (i = 1, \ldots, c),$$

и обратно.

Другими способами выражения концентрации, применяемыми главным образом при работе с разбавленными растворами, являются молярная концентрация и моляльность.

Молярная концентрация растворенного вещества s определяется соотношением

$$c_s = \frac{n_s}{V} = \frac{n_s}{\sum\limits_i n_i v_i} = \frac{x_s}{x_1 v_1 + \sum\limits_s x_s v_s}. \tag{20.46}$$

В очень разбавленном растворе x_1 близка к единице, v_1 близок к $v_1^0(T, p)$, а все x_s малы. Поэтому приближенно можно записать

$$c_s \simeq \frac{x_s}{v_1^0}. \tag{20.47}$$

Подставляя x_s из этого уравнения в (20.4), получим

$$\mu_s = \mu_s^c(T, p) + \mathbf{R}T \ln c_s \gamma_s, \tag{20.48}$$

где

$$\mu_s^c(T, p) = \mu_s^{\ominus}(T, p) + \mathbf{R}T \ln v_1^0(T, p). \tag{20.49}$$

Моляльность m_s растворенного вещества s определяется как число молей s, растворенных в 1000 *г* растворителя. Если раствор содержит n_s молей растворенного вещества и n_1 молей растворителя, то вес раствори-

Необходимо подчеркнуть, что *во всех трех уравнениях* (20.4), (20.48) *и* (20.52) *использован один и тот же коэффициент активности*; тождественность этих трех коэффициентов активности зависит от того, действительно ли рассматриваемый раствор является очень разбавленным. В более концентрированных растворах значения коэффициентов активности в этих уравнениях отличаются друг от друга.

Химический потенциал растворителя часто выражают через осмотический коэффициент ϕ. Приближенной формой (20.8) для разбавленных растворов является

$$\mu_1 = \mu_0^0(T, p) - \phi \mathbf{R}T \sum_s x_s, \tag{20.54}$$

так как

$$\ln x_1 = \ln\left(1 - \sum_s x_s\right) \approx -\sum_s x_s. \tag{20.55}$$

Если использовать другие способы выражения концентрации, (20.54) принимает вид:

$$\mu_1 = \mu_1^0(T, p) - \phi \mathbf{R}T v_1^0 \sum_s c_s, \tag{20.56}$$

или

$$\mu_1 = \mu_1^0(T, p) + \phi \mathbf{R}T \frac{M_1}{1000} \sum_s m_s. \tag{20.57}$$

§ 7. КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ И ОСМОТИЧЕСКИЙ КОЭФФИЦИЕНТ

При постоянных T и p уравнение Гиббса — Дюгема (6.38) сводится к

$$\sum_i n_i \delta\mu_i = 0$$

или, если химические потенциалы выражены в форме (20.4),

$$\sum_i x_i \delta \ln \gamma_i = 0. \tag{20.58}$$

Вводя осмотический коэффициент растворителя, определяемый посредством (20.9′), можно записать:

$$x_1 \delta\left\{(1-\phi)\ln\frac{1}{x_1}\right\} + \sum_2^c x_i \delta \ln \gamma_i = 0, \tag{20.58′}$$

или

$$-x_1 \ln\frac{1}{x_1}\delta\phi - (1-\phi)\delta x_1 + \sum_2 x_i \delta \ln \gamma_i = 0, \tag{20.59}$$

или

$$x_1 \ln x_1 \delta\phi + (1-\phi)\sum_2^c \delta x_i + \sum_2^c x_i \delta \ln \gamma_i = 0. \tag{20.60}$$

В частности, для двойного раствора (20.60) можно записать в виде

$$(1-x_2)\ln(1-x_2)\delta\phi + (1-\phi)\delta x_2 + x_2 \delta \ln \gamma_2 = 0 \tag{20.61}$$

или, в интегральной форме,

$$-\ln\gamma_2 = \int_0^{x_2} \frac{1-x_2}{x_2}\ln(1-x_2)\,d\phi + \int_0^{x_2}(1-\phi)\,d\ln x_2. \qquad (20.62)$$

Последнее уравнение позволяет рассчитать коэффициент активности растворенного вещества, если осмотический коэффициент растворителя известен для всех растворов, более разбавленных, чем рассматриваемый раствор.

Обсудим частный случай очень разбавленного раствора. Тогда (ср. (20.55))

$$\left(1-\sum_2^c x_i\right)\ln\left(1-\sum_2^c x_i\right) \simeq -\left(1-\sum_2^c x_i\right)\sum_2^c x_i \simeq \sum_2^c x_i \qquad (20.63)$$

и (20.60) упрощается до

$$-\sum_2^c x_i\delta\phi + (1-\phi)\sum_2^c \delta x_i + \sum_2^c x_i\delta\ln\gamma_i = 0. \qquad (20.64)$$

Для двойного раствора

$$-\delta\phi + \frac{1-\phi}{x_2}\delta x_2 + \delta\ln\gamma_2 = 0$$

или, переходя к молярной концентрации,

$$\delta\ln\gamma_2 = \delta\phi - (1-\phi)\delta\ln c_2. \qquad (20.65)$$

При интегрировании, помня, что $\phi \to 1$, при $c_2 \to 0$ вместо (20.62) получим

$$-\ln\gamma_2 = (1-\phi) + \int_0^{c_2}(1-\phi)\,d\ln c_2. \qquad (20.66)$$

В частности, если $(1-\phi)$ изменяется с концентрацией, согласно

$$1-\phi = \alpha c_2^r, \qquad (20.67)$$

где α и r не зависят от концентрации, то

$$-\ln\gamma_2 = \frac{r+1}{r}\alpha c_2^r = \frac{r+1}{r}(1-\phi). \qquad (20.68)$$

Эта формула предложена Бьеррумом.

§ 8. СРОДСТВО И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ

Сродство реакции, протекающей в растворителе, который не принимает в ней участия, определяется уравнением (7.74); закон действия масс — уравнением (7.75). Если реакция между растворенными молекулами протекает в очень разбавленном растворе, сродство реакции легко выразить через молярные концентрации (20.47) или моляльности (20.51). Вместо (7.27) в этом случае нужно ввести две новые константы равновесия K_c и K_m:

$$\mathbf{R}T\ln K_c(T, p) = -\sum_2^c \nu_i\mu_i^c(T, p); \qquad (20.69)$$

$$\mathbf{R}T \ln K_m(T, p) = -\sum_2^c \nu_i \mu_i^m(T, p). \qquad (20.69')$$

Сродство реакции также можно представить в двух формах:

$$\mathbf{A} = \mathbf{R}T \ln \frac{K_c(T, p)}{(c_2\gamma_2)^{\nu_2} \ldots (c_c\gamma_c)^{\nu_c}}; \qquad (20.70)$$

$$\mathbf{A} = \mathbf{R}T \ln \frac{K_m(T, p)}{(m_2\gamma_2)^{\nu_2} \ldots (m_c\gamma_c)^{\nu_c}}. \qquad (20.70')$$

Величины K_c и K_m связаны с константой равновесия K_x следующими соотношениями, которые вытекают из (20.49) и (20.53):

$$K_c(T, p) = K_x(T, p)\,(v_1^0)^{-\nu}; \qquad (20.71)$$

$$K_m(T, p) = K_x(T, p) \left(\frac{M_1}{1000}\right)^{-\nu}. \qquad (20.72)$$

Производные K_x по T и p в идеальной системе определяются (7.37) и (7.36). Для неидеального раствора эти уравнения принимают вид:

$$\frac{\partial \ln K_x(T, p)}{\partial T} = \frac{h^{\ominus}_{T,p}}{\mathbf{R}T^2}; \qquad \frac{\partial \ln K_x(T, p)}{\partial p} = -\frac{v^{\ominus}_{T,p}}{\mathbf{R}T}, \qquad (20.73)$$

где $h^{\ominus}_{T,p}$ и $v^{\ominus}_{T,p}$ — стандартная теплота и стандартное изменение объема (см. табл. 7.2). Так как K_m отличается от K_x только постоянным множителем, производные $\ln K_m$ и $\ln K_x$ совпадают. В то же время K_c и K_x связаны посредством мольного объема v_1^0, который является функцией T и p. Поэтому [1]

$$\frac{\partial \ln K_c(T, p)}{\partial T} = \frac{\partial \ln K_x(T, p)}{\partial T} - \nu \frac{\partial \ln v_1^0}{\partial T} = \frac{h^{\ominus}_{T,p}}{\mathbf{R}T^2} - \nu\alpha_1, \qquad (20.73')$$

где α_1 — коэффициент расширяемости чистого растворителя, определяемый (12.1),

$$\alpha_1 = \frac{1}{v_1^0}\frac{\partial v_1^0}{\partial T} = \frac{\partial \ln v_1^0}{\partial T}. \qquad (20.74)$$

Подобным же образом

$$\frac{\partial \ln K_c(T, p)}{\partial p} = -\frac{v^{\ominus}_{T,p}}{\mathbf{R}T} + \nu\varkappa_1, \qquad (20.75)$$

где $\varkappa_1$ — коэффициент сжимаемости чистого растворителя, определяемый посредством

---

[1] Ср. R. P. Bell, O. Gatty. Phil. Mag. 19, 75 (1935). E. A. Guggenheim. Trans. Faraday Soc., 33, 607 (1937).

$$\varkappa_1 = -\frac{1}{v_1^0}\frac{\partial v_1^0}{\partial p} = -\frac{\partial \ln v_1^0}{\partial p}. \qquad (20.76)$$

Из уравнения (20.70′) можно определить стандартное сродство, как это было сделано в (7.79). Обозначив эту величину $\mathbf{A}^m$, получим

$$\mathbf{A}^m = \mathbf{R}T \ln K_m(T, p). \qquad (20.77)$$

Это стандартное сродство связано со стандартным сродством $\mathbf{A}^\ominus$ соотношением

$$\mathbf{A}^m = \mathbf{A}^\ominus - \nu\mathbf{R}T \ln \frac{M_1}{1000}. \qquad (20.77')$$

Определяемое (20.77) стандартное сродство можно рассматривать как сродство реакции в гипотетическом идеальном растворе, в котором реагирующие вещества и продукты реакции находятся при моляльности, равной единице, или как сродство реакции в реальном растворе, в котором произведения $(m_i\gamma_i)$ равны единице для всех веществ, принимающих участие в реакции.

Определенное таким образом стандартное сродство было введено и систематически использовалось Льюисом, и именно это сродство приводится в термодинамических таблицах, составленных в соответствии с принятыми им условиями. Относящиеся к водным растворам значения сродства, приводимые в гл. VIII, табл. 8.1, также выражены через $\mathbf{A}^m$, а не через $\mathbf{A}^\ominus$. Стандартному сродству $\mathbf{A}^m$ соответствуют стандартная теплота реакции $\overset{m}{h}_{T,p}$ и стандартное изменение энтропии $\overset{m}{s}_{T,p}$, эти величины связаны уравнением, аналогичным уравнению (8.3). Как уже отмечалось, $\overset{m}{h}_{T,p}$ совпадает с $\overset{\ominus}{h}_{T,p}$, вместе с тем

$$\overset{m}{s}_{T,p} = \overset{\ominus}{s}_{T,p} + \nu\mathbf{R} \ln \frac{M_1}{1000}. \qquad (20.77'')$$

§ 9. ЗАКОН РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НЕРНСТА

В заключение этой главы рассмотрим некоторые приложения полученных выше формул. Пусть имеются две фазы, каждая из которых является раствором. Вводя коэффициенты активности в условие равновесия, относящееся к распределению вещества i между двумя фазами, найдем, что при равновесии (ср. (7.42), (18.18))

$$\frac{x_i'' \gamma_i''}{x_i' \gamma_i'} = K_i(T, p). \qquad (20.78)$$

Константа равновесия $K_i(T, p)$ не зависит от мольной доли и называется *коэффициентом распределения* вещества i между растворами 1 и 2. Уравнение (20.78) представляет собой общую форму закона распределения Нернста.

Если одна из фаз является идеальным разбавленным раствором, а другая — нет, это уравнение позволяет рассчитать коэффициент активности i в неидеальной фазе.

Одним из наиболее интересных применений закона распределения является распределительная хроматография [1]. Рассмотрим систему, состоящую из двух несмешивающихся растворов и содержащую некоторое число растворенных веществ. Коэффициенты распределения растворенных веществ в общем случае различны, и при равновесии некоторые из них будут концентрироваться в одном растворителе, а другие — в другом. Позволяя раствору, содержащему несколько растворенных веществ, приходить в соприкосновение с постоянно обновляющимися объемами второго растворителя, можно достичь разделения растворенных веществ. Эффективность этого метода зависит от того, насколько сильно отличаются друг от друга коэффициенты распределения.

§ 10. ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ

Рассмотрим раствор (обозначаемый далее одним штрихом), отделенный от чистого растворителя (обозначаемого двумя штрихами) мембраной, проницаемой только для молекул растворителя. Мембрана такого рода называется *полупроницаемой*. Химическое равновесие, устанавливающееся в этих условиях между двумя фазами, называется осмотическим равновесием.

Сродство, соответствующее переходу молекул растворителя (компонент 1) из чистого растворителя в раствор, равно

$$\mathbf{A} = \mu_1'' - \mu_1'. \tag{20.79}$$

Предположим, что давления, приложенные к этим двум фазам, равны p' и p'', тогда химический потенциал растворителя в растворе, согласно (20.8), равен

$$\mu_1' = \mu_1^0(T, p') + \phi \mathbf{R}T \ln x_1. \tag{20.80}$$

В чистом растворителе

$$\mu_1'' = \mu_1^0(T, p''). \tag{20.81}$$

Поэтому для сродства процесса переноса растворителя можно записать

$$\mathbf{A} = \mu_1^0(T, p'') - \mu_1^0(T, p') - \phi \mathbf{R}T \ln x_1. \tag{20.82}$$

Если $p' = p''$, то

$$\mathbf{A} = -\phi \mathbf{R}T \ln x_1, \tag{20.83}$$

следовательно, сродство может быть равно нулю только при $x_1 = 1$. Поэтому осмотическое равновесие между раствором и чистым растворителем может установиться только при

$$p'' \neq p',$$

так как только в этом случае $\mathbf{A}$ в (20.82) может стать равным нулю.

При осмотическом равновесии, таким образом, давления, приложенные к фазам, должны быть различными. Разность

$$\pi = p' - p'' \tag{20.84}$$

называется *осмотическим давлением*.

Чтобы найти условие равновесия, необходимо знать зависимость $\mu_1(T, p)$ от давления. Эта зависимость определяется уравнением (20.3),

[1] A. J. P. Martin, R. L. M. Synge. Biochem. J. 37, 79 (1943). [В настоящее время термин «распределительная хроматография» используется обычно в ином смысле (*Прим. ред.*)]

что приводит к

$$\left.\begin{aligned}\mu_1' &= \mu_1^{\dagger}(T) + p'v_1^0(T,0)\left(1-\frac{1}{2}\varkappa_1 p'\right) + \phi \mathbf{R}T\ln x_1;\\ \mu_1'' &= \mu_1(T) + p''v_1^0(T,0)\left(1-\frac{1}{2}\varkappa_1 p''\right),\end{aligned}\right\} \tag{20.85}$$

где $v_1^0(T, 0)$ — мольный объем растворителя, экстраполированный на нулевое давление, а $\varkappa_1$ — его коэффициент сжимаемости.

Обозначим через $\bar{v}_1^0$ величину $v_1^0(T, 0)\ [1 - \frac{1}{2}\varkappa_1(p'' + p')]$, равную мольному объему чистого растворителя при давлении $\frac{1}{2}(p'' + p')$.

Приравняв μ_1' и μ_1'' в (20.85), получим

$$\boxed{\pi = -\frac{\phi \mathbf{R}T\ln x_1}{\bar{v}_1^0}.} \tag{20.86}$$

Это уравнение, выведенное Доннаном и Гуггенгеймом [1], позволяет рассчитать осмотическое давление, если известны ϕ, x_1, $\bar{v}_1^0$ и T.

В идеальном растворе

$$\pi^{\mathrm{id}} = -\frac{\mathbf{R}T\ln x_1}{\bar{v}_1^0}, \tag{20.87}$$

и, следовательно, осмотическое давление идеального раствора при данной мольной доле *не зависит от природы растворенного вещества.*

Из (20.86) и (20.87) немедленно следует, что осмотический коэффициент равен отношению осмотического давления данного раствора к осмотическому давлению идеального раствора при той же самой мольной доле, т. е.

$$\phi = \frac{\pi}{\pi^{\mathrm{id}}}, \tag{20.88}$$

что разъясняет происхождение термина «осмотический коэффициент».

Если пренебречь сжимаемостью чистого растворителя, (20.86) и (20.87) упрощаются до

$$\pi = -\frac{\phi \mathbf{R}T\ln x_1}{v_1^0}; \tag{20.89}$$

$$\pi^{\mathrm{id}} = -\frac{\mathbf{R}T\ln x_1}{v_1^0}. \tag{20.90}$$

Последняя из этих формул установлена ван Лааром [2].

Для очень разбавленного раствора в связи с тем, что $\ln x_1 = \ln(1 - \sum_s x_s) \approx -\sum_s x_s$ и $c_s \simeq x_s / v_1^0$, можно записать

$$\pi = \phi \mathbf{R}T \sum_s c_s, \tag{20.91}$$

а для раствора, который является одновременно и очень разбавленным и идеальным

[1] F. G. Donnan, E. A. Guggenheim. Z. physik. Chem., A162, 346 (1932).
[2] J. J. van Laar. Z. physik. Chem., 15, 64 (1894).

$$\boxed{\pi = \mathbf{R}T \sum_s c_s.} \qquad (20.92)$$

Согласно этому уравнению, называемому *уравнением Вант-Гоффа*, осмотическое давление в пределе, при крайнем разбавлении, *не зависит от природы растворителя.*

Пример. *Осмотическое давление растворов сахарозы* [1].

Применим (20.92) к очень разбавленным и потому идеальным растворам сахарозы в воде. Для двойного раствора это уравнение принимает вид

$$\pi = \mathbf{R}T\, c_2$$

или, после подстановки численного значения R в литро-атмосферах

$$\pi = 0{,}0821\, c_2 T \text{ атм}. \qquad (20.92')$$

В таблице измеренные значения осмотического давления при двух температурах сопоставлены с рассчитанными по этому уравнению.

Осмотическое давление водных растворов сахарозы

$T = 273°$K			$T = 333°$K		
c, *моль/л*	$\pi_{\text{эксп}}$, *атм*	$\pi_{\text{выч}}$, *атм*	c, *моль/л*	$\pi_{\text{эксп}}$, *атм*	$\pi_{\text{выч}}$, *атм*
0,02922	0,65	0,655	0,098	2,72	2,68
0,05843	1,27	1,330	0,1923	5,44	5,25
0,1315	2,91	2,95	0,3701	10,87	10,11
0,2739	6,23	6,14	0,533	16,54	14,65
0,5328	14,21	11,95	0,6855	22,33	18,8
0,8766	26,80	19,70	0,8273	28,37	22,7

Формула Вант-Гоффа хорошо согласуется с опытом для растворов с концентрацией менее 0,2 М; в более концентрированных растворах рассчитанные значения все более и более отклоняются от измеряемых. Формула Вант-Гоффа, как было показано выше, применима только к растворам, являющимся одновременно и очень разбавленными и идеальными.

Важно подчеркнуть фундаментальное различие между формулой Вант-Гоффа и уравнением состояния идеального газа

$$p = \mathbf{R}Tc.$$

Оно заключается в первую очередь в том, что последнее уравнение применимо к любой газовой фазе, которая ведет себя как смесь идеальных газов. Уравнение же Вант-Гоффа удовлетворяется лишь в том случае, когда раствор не только идеален, но и в то же время сильно разбавлен. Отклонения от уравнения Вант-Гоффа ни в коем случае не указывают на неидеальность раствора.

Рассмотрим применение правила фаз и теоремы Дюгема к осмотическим системам. В гл. XIII правило фаз было выведено в предположении, что все фазы системы подвергаются одинаковому давлению p. Введение в систему полупроницаемой мембраны повышает число степеней свободы системы на единицу и делает возможным наличие в равновесной системе двух областей с отличающимися друг от друга давлениями p' и p''. Поэто-

[1] Эйкен [17], стр. 28.

му вместо $2 + c\phi$ переменных $T, p, x', \ldots, x'^{\phi}_{c}$ для описания системы теперь необходимо $3 + c\phi$ переменных $T, p', p'', x_{1}, \ldots, x^{\phi}_{c}$.

Подобным же образом вместо двух независимых переменных, характеризующих равновесное состояние закрытой системы (теорема Дюгема, гл. XIII), теперь необходимо три переменных.

Отметим, наконец, что из (20.83) и (20.86) следует

$$\pi = \frac{A_{(p'=p'')}}{\bar{v}^0_1}, \tag{20.93}$$

где $A_{(p'=p'')}$ есть сродство процесса диффузии растворителя в раствор, когда и раствор и растворитель находятся при одинаковом давлении. Это сродство, таким образом, измеряется непосредственно осмотическим давлением. Формула ясно показывает, что осмотическое давление можно рассматривать как разность давлений, которую необходимо создать между раствором и растворителем, чтобы уравновесить сродство процесса диффузии молекул растворителя из растворителя в раствор.

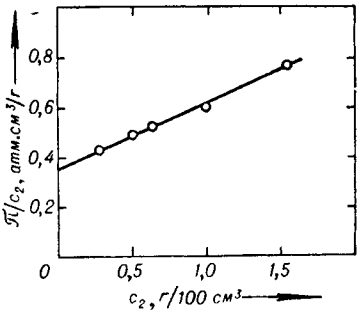


Рис. 20.3. Осмотическое давление растворов поливинилхлорида в циклогексаноне при 27° С (L. de Brouckère, не опубликовано).

Измерение осмотического давления позволяет определить осмотические коэффициенты и, следовательно, коэффициенты активности компонентов раствора. Мы отложим рассмотрение вопроса о применении этих методов к растворам электролитов до гл. XXVII, но упомянем здесь о их применении при изучении растворов высокомолекулярных веществ. В связи с большим различием в массах и размерах молекул растворителя и растворенного вещества изготовить полупроницаемые мембраны для растворов такого рода сравнительно просто. В общем осмотический метод применим для исследования растворов полимеров с молекулярным весом от 20000 до 400000. Для молекул меньшего размера трудно изготовить действительно полупроницаемые мембраны, а при молекулярном весе более 400000 осмотическое давление становится настолько малым, что его трудно с достаточной точностью измерить в области малых концентраций, которая при измерениях подобного рода наиболее интересна.

На рис. 20.3 приведены данные об осмотическом давлении растворов поливинилхлорида в циклогексаноне при 27° С.

Как видно, в изученном интервале концентраций отношение π / c_2 является линейной функцией c_2. Это можно объяснить на основе рассматриваемых далее представлений о коэффициентах активности в растворах неэлектролитов. Пока можно лишь отметить, что в достаточно разбавленных растворах зависимость коэффициентов активности неэлектролитов от концентрации часто удается представить уравнением

$$\ln \gamma_1 = \beta x_2^2, \tag{20.94}$$

где β — некоторая постоянная.

Тогда из (20.86) и (20.9) следует, что

$$\pi = -\frac{RT \ln x_1}{\bar{v}^0_1} - \frac{RT\beta x_2^2}{\bar{v}^0_1} \simeq$$

$$\simeq \frac{\mathbf{R}Tx_2}{v_1^0} - \frac{\mathbf{R}T\beta x_2^2}{v_1^0}. \qquad (20.95)$$

Переходя от мольных долей к молярным концентрациям (см. (20.47)), получим

$$\frac{\pi}{c_2} = \mathbf{R}T + \alpha c_2, \qquad (20.96)$$

где α не зависит от c_2. Это уравнение соответствует прямой на рис. 20.3.

Если концентрацию c_2 выразить в $г/см^3$, уравнение (20.96) примет вид

$$\frac{\pi}{c_2} = \frac{\mathbf{R}T}{M_2} + \frac{\alpha}{M_2^2} c_2. \qquad (20.97)$$

Поэтому, экстраполируя линию, изображенную на рис. 20.3, до ее пересечения с осью π/c, можно определить M_2, молекулярный вес полимера. Этот расчет легко распространяется на случай смеси молекул полимера разного размера; рассчитанный при этом по (20.97) молекулярный вес является средним арифметическим молекулярным весом [1].

[1] Эту величину чаще называют среднечисленным молекулярным весом. (*Прим. ред.*)

ГЛАВА XXI

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ — ПАР

§ 1. ДАВЛЕНИЕ ПАРА ИДЕАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Рассмотрим идеальный раствор (индекс «ж»), находящийся в равновесии со своим паром (индекс «г»); тогда

$$\mu_i^{\text{ж}} = \mu_i^{\text{г}}. \tag{21.1}$$

Химический потенциал компонента i в растворе определяется уравнением (20.1). Можно допустить, что паровая фаза является смесью идеальных газов [1], и использовать для химического потенциала i в паре уравнение (10.34). Тогда

$$\mu_i^0(T, p) + \mathbf{R}T \ln x_i = \mu^\dagger_i(T) + \mathbf{R}T \ln p_i, \tag{21.2}$$

где x_i — мольная доля i в растворе, и p_i — парциальное давление i в паре; μ_i^0 относится к чистой жидкости и $\mu_i^\dagger$ — к чистому газу, взятому при давлении, равном единице.

Уравнение (21.2) можно переписать в виде

$$p_i = k_i x_i, \tag{21.3}$$

где

$$k_i \equiv \exp\left[\frac{\mu_i^0(T, p) - \mu_i^\dagger(T)}{\mathbf{R}T}\right]. \tag{21.4}$$

Величина k_i является функцией T и p, но можно показать, что при обычных давлениях она практически не зависит от давления. Действительно, дифференцируя (21.4), получим (ср. (7.21))

$$\frac{\partial \ln k_i}{\partial p} = \frac{1}{\mathbf{R}T}\frac{\partial \mu_i^0(T, p)}{\partial p} = \frac{v_i^0}{\mathbf{R}T}. \tag{21.5}$$

---

[1] Если пар не является смесью идеальных газов, вместо парциальных давлений p необходимо использовать летучести p^*, см. напр., J. N. Brønsted, J. G. Koefoed, Det Kgl. Danske Vid. Selsk. (Mat.-fyz.), 22, part 17 (1946).

Поэтому при постоянной T

$$\frac{dk_i}{k_i} = \frac{v_i^0}{RT}\,dp.$$

Если, например, $v_i^0 = 20\ см^3 = 0{,}02\ л$; $R = 0{,}08\ л \cdot атм$; $T = 300°\,K$, то $v_i^0/RT \approx 10^{-3}$ и для изменения давления на одну атмосферу

$$\frac{dk_i}{k_i} = 10^{-3}.$$

Поэтому можно считать, что k_i зависит только от T.

Если в (21.3) положить $x_i = 1$, легко убедиться, что

$$k_i = p_i^0, \tag{21.6}$$

где p_i^0 — давление пара чистого i. Поэтому (21.3) можно переписать в виде

$$\boxed{p_i = p_i^0 x_i.} \tag{21.7}$$

В идеальном растворе давление пара каждого из компонентов пропорционально его мольной доле (*закон Рауля*). Общее давление пара p определяется соотношением (см. (10.25))

$$p = \Sigma\, p_i = \Sigma\, p_i^0 x_i. \tag{21.8}$$

На рис. 21.1 в зависимости от состава схематически изображены парциальные давления компонентов и общее давление пара над идеальным раствором. Для двойного раствора (21.8) можно записать в виде

$$p = p_1^0(1 - x_2) + p_2^0 x_2 = p_1^0 + (p_2^0 - p_1^0)\,x_2, \tag{21.9}$$

так что общее давление p линейно зависит от x_2.

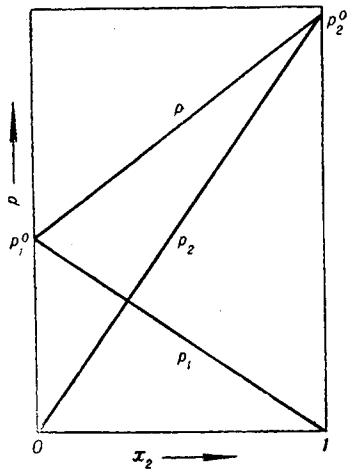


Рис. 21.1. Общее и парциальные давления пара над идеальным раствором при постоянной T.

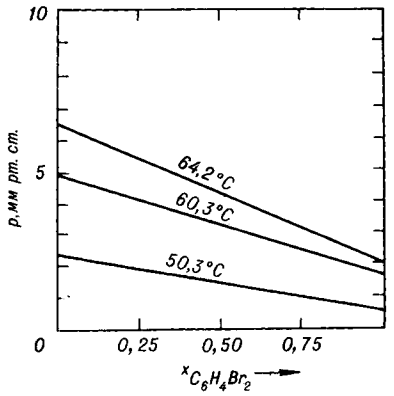


Рис. 21.2. Давление пара твердых растворов *п*-бромхлорбензол — *п*-дибромбензол.

Имеется сравнительно немного примеров идеальных растворов. Идеальный твердый раствор образуют *n*-дибромбензол и *n*-дихлорбензол. На рис. 21.2 приведены данные о давлении пара над их твердыми растворами при нескольких температурах, в этом случае общее давление действительно является линейной функцией мольной доли.

Отметим в заключение, что выполнение уравнения (21.7) при нескольких различных температурах означает, что химические потенциалы имеют форму (20.1), и раствор, следовательно, является идеальным. Изучение давления пара позволяет, таким образом, судить об идеальности данного раствора.

§ 2. ДАВЛЕНИЕ ПАРА ПРЕДЕЛЬНО РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ

Рассмотрим теперь раствор, который, вообще говоря, неидеален, но становится идеальным при достаточном разбавлении. Уравнение (21.3) в этом случае выполняется, только когда мольная доля растворителя достаточно близка к единице, а все остальные мольные доли x_i малы. При $x_1 \to 1$ в пределах области идеальности, как и ранее, можно записать

$$p_1 = p_1^0 x_1. \tag{21.10}$$

В то же время для всех остальных компонентов раствора необходимо сохранить форму (21.3):

$$p_s = k_s x_s \qquad (s = 2, 3, \ldots, c). \tag{21.11}$$

Это означает, что в идеальном разбавленном растворе давление пара растворенных веществ пропорционально их мольной доле в растворе (*закон Генри*). Уравнение (21.10) можно также записать в виде

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = 1 - x_1 = \sum_s x_s. \tag{21.12}$$

Согласно этому уравнению, являющемуся другой формой *закона Рауля*, относительное понижение давления пара растворителя равно сумме мольных долей растворенных веществ. Понижение давления пара, таким образом, не зависит от природы растворенных веществ. Смысл законов Рауля и Генри в неидеальных растворах иллюстрируется рис. 21.3. В очень разбавленных растворах, при $x_1 \to 1$, p_1 и p_2 линейно зависят от x_2. Первая из этих линий относится к растворителю и соответствует закону Рауля, вторая — закону Генри. В идеальном растворе содержание обоих законов совпадает.

Покажем, что, если поведение $(c - 1)$ растворенных веществ подчиняется закону Генри, то растворитель должен подчиняться закону Рауля.

Пусть в некотором интервале концентраций раствор идеален по отношению ко всем $(c - 1)$ компонентам, т. е.

$$\mu_s = \mu_s^{\ominus}(T, p) + \mathbf{R}T \ln x_s \qquad (s = 2, 3, \ldots, c). \tag{21.13}$$

Покажем, что из этого следует

$$\mu_1 = \mu_1^0(T, p) + \mathbf{R}T \ln x_1. \tag{21.14}$$

Для этого воспользуемся уравнением Гиббса — Дюгема (6.39), согласно которому при постоянных T и p

$$\sum_i x_i \delta\mu_i = 0. \tag{21.15}$$

Для $(c-1)$ растворенных веществ можно записать (см. (21.13))

$$\delta\mu_s = \mathbf{R}T\delta \ln x_s \quad (s = 2, 3, \ldots, c), \tag{21.16}$$

вследствие чего (21.15) можно придать вид

$$x_1\delta\mu_1 + \mathbf{R}T \sum_{s=2}^{c} x_s \delta \ln x_s = 0. \tag{21.17}$$

Но из $\sum_i x_i = 1$ или $\sum_i \delta x_i = 0$ следует, что

$$\sum_{i=1}^{c} x_i \delta \ln x_i = 0 \text{ или } x_1\delta \ln x_1 = \sum_{s=2}^{c} x_s \delta \ln x_s. \tag{21.18}$$

Сравнивая (21.18) и (21.17), находим

$$\delta\mu_1 = \mathbf{R}T\delta \ln x_1 \tag{21.19}$$

или, после интегрирования,

$$\mu_1 = \mu_1^0(T, p) + \mathbf{R}T \ln x_1. \tag{21.20}$$

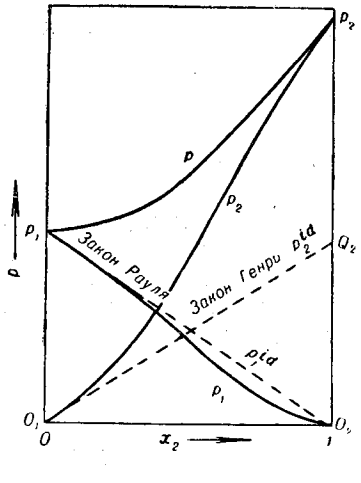


Рис. 21.3. Несимметричная система сравнения (T=const).

Раствор, таким образом, идеален по отношению к компоненту 1. Но (21.13) означало, что растворенные вещества подчиняются закону Генри, в то время как (21.20) обеспечивает применимость к растворителю закона Рауля.

§ 3. ДАВЛЕНИЕ ПАРА НЕИДЕАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ. ВЫБОР СИСТЕМЫ СРАВНЕНИЯ

Исходя из уравнения (20.4) для химического потенциала компонента неидеального раствора, вместо (21.3) получим

$$p_i = k_i x_i \gamma_i. \tag{21.21}$$

Численные значения k_i и γ_i в этих уравнениях зависят от выбора системы сравнения (см. гл. VII, § 8). Но произведение $k_i\gamma_i$ равно p_i/x_i и не зависит от выбора системы сравнения.

Имеется два обычно используемых способа выбора системы сравнения; в одном из них система сравнения симметрична, в другом — несимметрична. Ограничимся, для удобства, рассмотрением двойных растворов.

Выберем сначала в качестве системы сравнения достаточно разбавленный раствор 2 в 1. Если раствор достаточно разбавлен, химические потенциалы имеют форму (ср. (20.41)):

$$\left.\begin{aligned} \mu_1 &= \mu_1^0 + \mathbf{R}T \ln x_1; \\ \mu_2 &= \mu_2^{\ominus} + \mathbf{R}T \ln x_2. \end{aligned}\right\} \tag{21.22}$$

Если же раствор уже нельзя считать идеальным разбавленным раствором, мы записываем химические потенциалы в виде:

$$\left.\begin{aligned}\mu_1 &= \mu_1^0 + RT\ln x_1\gamma_1^*;\\ \mu_2 &= \mu_2^{\ominus} + RT\ln x_2\gamma_2^*,\end{aligned}\right\} \tag{21.23}$$

где μ_1^0 и $\mu_2^{\ominus}$ *те же самые функции*, что и в (21.22). Можно сказать, что в качестве системы сравнения для изучения более концентрированных растворов здесь выбран идеальный разбавленный раствор. По мере разбавления раствора (21.23) приближаются к (21.22), т. е.

$$\text{при}\quad \left.\begin{aligned}x_2 &\to 0;\\ x_1 &\to 1;\end{aligned}\right\}\quad \left.\begin{aligned}\gamma_1^* &\to 1;\\ \gamma_2^* &\to 1.\end{aligned}\right\} \tag{21.24}$$

Видно, что условия $\gamma_i^* \to 1$ несимметричны, так как они отвечают разным состояниям компонентов раствора. Если в (21.21) положить $x_1 = 1$, то, поскольку $\gamma_1^* = 1$,

$$k_1 = p_1^0,$$

где p_1^0 — давление пара чистого растворителя при данной температуре. Таким образом, для двойной системы

$$\begin{aligned}p_1 &= p_1^0 x_1\gamma_1^*;\\ p_2 &= k_2 x_2\gamma_2^*.\end{aligned} \tag{21.25}$$

Если ввести обозначения

$$\begin{aligned}p_1 &= p_1 x_1;\\ p_2^{\mathrm{id}} &= k_2 x_2,\end{aligned} \tag{21.26}$$

то на рис. 21.3 давлениям p_1^{id} отвечает прямая P_1O_2, а давлениям p_2^{id} — прямая Q_2O_1. В § 5 мы убедимся, что прямая P_1O_2, соответствующая закону Рауля, является касательной к действительной кривой давления пара p_1 в точке P_1.

Сравнивая (21.25) и (21.26), получим

$$\gamma_1^* = \frac{p_1}{p_1^{\mathrm{id}}};\qquad \gamma_2^* = \frac{p_2}{p_2^{\mathrm{id}}}, \tag{21.27}$$

что позволяет рассчитывать коэффициенты активности, если известны экспериментальные кривые p_1 и p_2 и прямые линии, соответствующие законам Рауля и Генри. Линию закона Рауля можно начертить немедленно, если известно давление пара чистого растворителя, но линию закона Генри, которая является касательной к p_2 в точке O_1, нельзя начертить с той же степенью точности, и практически для определения γ_2^* обычно используют другие методы. Можно, например, использовать связь между γ_1^* и γ_2^*, налагаемую уравнением Гиббса — Дюгема (см. (7.72), гл. XX, § 7 и § 6 этой главы).

В качестве системы сравнения можно также выбрать симметричную систему.

Для этого примем каждую из функций $\mu^{\ominus}(T, p)$, равной химическому потенциалу μ_i чистого компонента i при температуре T и давлении p, т. е.

$$\mu_i^{\ominus}(T, p) = \mu_i^0(T, p) \quad \text{для всех } i, \tag{21.28}$$

вследствие чего

$$\mu_i = \mu_1^0(T, p) + \mathbf{R}T \ln x_i\gamma_i. \tag{21.29}$$

Это уравнение показывает, что при таком выборе системы сравнения

$$\left.\begin{array}{l}\gamma_i \to 1;\\ \text{при } x_i \to 1,\end{array}\right\} \tag{21.30}$$

т. е. коэффициенты активности γ_i становятся равными единице в каждом из чистых компонентов i.

Из уравнений давления пара (21.21) следует, что в этом случае

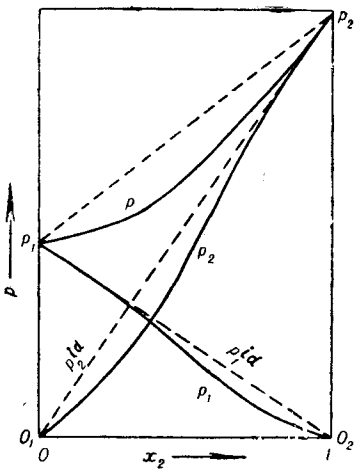


Рис. 21.4. Симметричная система сравнения (T = const).

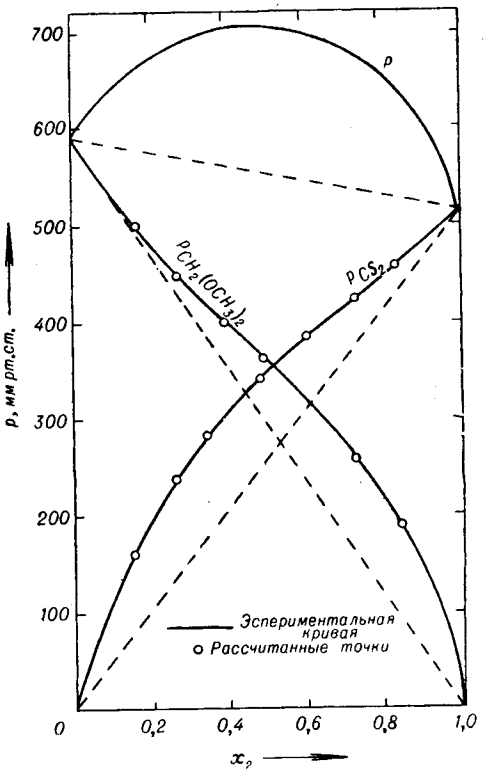


Рис. 21.5. Общее и парциальные давления пара в системе метилаль — сероуглерод (J. v. Zavidski. Z. physik. Chem., 35, 129 (1900). Точками изображены результаты расчета Жуковского по методу, рассматриваемому в § 8).

$$\left.\begin{array}{ll}\text{при} & x_1 = 1 \quad p_1^0 = k_1;\\ \text{при} & x_2 = 1 \quad p_2^0 = k_2,\end{array}\right\} \tag{21.31}$$

т. е.

$$p_1 = p_1^0 x_1\gamma_1; \quad p_2 = p_2^0 x_2\gamma_2. \tag{21.32}$$

Если записать

$$p_1^{id} = p_1^0 x_1 \quad \text{и} \quad p_2^{id} = p_2^0 x_2, \tag{21.33}$$

где p_1^{id} и p_2^{id} — идеальные давления пара, отвечающие прямым P_1O_2 и O_1P_2 на рис. 21.4, то

$$\gamma_1 = \frac{p_1}{p_1^{id}}, \quad \gamma_2 = \frac{p_2}{p_2^{id}}. \tag{21.34}$$

Преимущество такой симметричной системы сравнения заключается в том, что в ней все компоненты рассматриваются одним и тем же способом; она особенно удобна при изучении концентрированных растворов.

Коэффициенты активности (21.34) имеют простой смысл. Они равны отношению наблюдаемого парциального давления к тому, которое наблюдалось бы, если бы раствор был идеальным. Таким образом, при использовании симметричной системы сравнения коэффициенты активности являются непосредственной мерой отклонения раствора от идеальности.

На рис. 21.4 коэффициенты активности обоих компонентов меньше единицы, и общее давление p меньше идеального давления, которому отвечает прямая P_1P_2. Такие отклонения от идеальности называют отрицательными. В качестве примера можно привести систему хлороформ — диэтиловый эфир. Отклонения от идеальности могут быть и положительными, как это, например, имеет место в системе метилаль — сероуглерод (рис. 21.5).

Если отклонения от идеальности достаточно велики, общее давление пара p проходит через максимум или минимум. Как мы уже видели (см. гл. XIII, § 8 и гл. XVIII, § 6), экстремальному значению p соответствует образование азеотропа. Таким образом, азеотропы могут образоваться только в результате неидеальности раствора.

Далее, в гл. XXIV — XXVII, мы обсудим связь между отклонениями от идеальности и молекулярной природой раствора.

§ 4. ПЕРЕХОД ОТ ОДНОЙ СИСТЕМЫ СРАВНЕНИЯ К ДРУГОЙ

Обозначим коэффициенты активности в несимметричной системе сравнения через γ_1^* и γ_2^*, а в симметричной системе — через γ_1 и γ_2. Тогда из уравнений (21.26), (21.27), (21.33) и (21.34) следует

$$\gamma_1 = \gamma_1^* = \frac{p_1}{p_1^0 x_1} \tag{21.35}$$

и

$$\frac{\gamma_2}{\gamma_2^*} = \frac{k_2}{p_2^0}. \tag{21.36}$$

Поскольку $\gamma_2^* \to 1$ при $x_2 \to 0$, последнее уравнение означает, что

$$\lim_{x_2 \to 0} \gamma_2 = k_2/p_2^0. \tag{21.37}$$

Поэтому (21.36) можно придать вид

$$\frac{\gamma_2}{\gamma_2^*} = \lim_{x_2 \to 0} \gamma_2 \tag{21.38}$$

или

$$\frac{\gamma_2^*}{\gamma_2} = \lim_{x_2 \to 0} \gamma_2^{-1}. \tag{21.39}$$

С помощью этих уравнений можно легко переходить от одной системы

сравнения к другой. Если, например, мы определили γ_2 как функцию состава, (21.38) позволяет нам вычислить γ_2^*.

В оставшейся части этой главы мы будем использовать только симметричную систему сравнения.

§ 5. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ФОРМА КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ

Как уже было показано, коэффициенты активности компонентов жидких растворов можно найти, если известны кривые парциального давления пара. В качестве примера на рис. 21.6 приведены коэффициенты активности метилаля и сероуглерода в их двойной смеси, рассчитанные по данным рис. 21.5.

Зависимость логарифма коэффициента активности от мольной доли имеет обычно относительно простой вид и может быть описана степенным рядом

$$\ln \gamma_1 = \sum_k a_k x_2^{\lambda_k}, \tag{21.40}$$

в котором показатели степени λ_k могут быть как целыми, так и нецелыми числами. В достаточно разбавленных растворах (при $x_2 \to 0$) в (21.40)

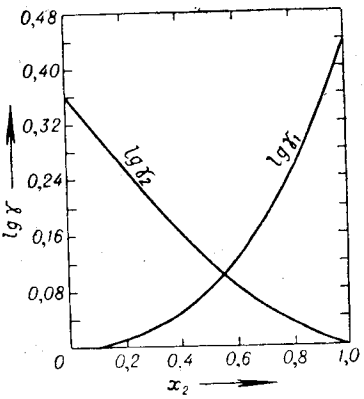


Рис. 21.6. Логарифмы коэффициентов активности в системе метилаль (1)— сероуглерод (2) как функции состава, ср. с рис. 21.5 (по Гильдебранду [28]).

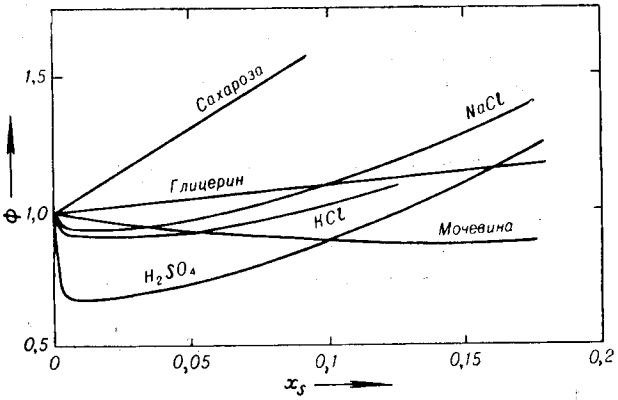


Рис. 21.7. Осмотические коэффициенты водных растворов сахарозы, глицерина, мочевины, NaCl, KCl и H_2SO_4 при высоком разбавлении; x_s —мольная доля растворенного вещества, рассчитанная в предположении об его полной диссоциации, т. е. $x_s = x_+ + x^-$.

можно ограничиться только одним первым членом. В этой области концентраций коэффициент активности растворителя определяется уравнением

$$\ln \gamma_1 = \alpha x_2^{\lambda}. \tag{21.41}$$

Термодинамическое поведение раствора существенным образом зависит от того, является ли λ числом бо́льшим, чем два, меньшим, чем два или равным двум. Действительно, заменяя в (20.9′) $\ln x_1$ на $\ln (1 - x_2) \approx -x_2$, получим для осмотического коэффициента

$$1 - \phi = -\frac{\ln \gamma_1}{\ln x_1} \approx \frac{\alpha x_2^{\lambda}}{x_2} = \alpha x_2^{\lambda - 1} \tag{21.42}$$

откуда

$$\frac{\partial(1-\phi)}{\partial x_2} = \alpha(\lambda-1)x_2^{\lambda-2}. \qquad (21.43)$$

Осмотический коэффициент и само осмотическое давление должны оставаться конечными при $x_2 \to 0$. Отсюда необходимо следует, что $\lambda > 1$.

Далее, из (21.43) находим, что

$$\lim_{x_2\to 0} \frac{\partial(1-\phi)}{\partial x_2} = \begin{cases} 0, & \text{если } \lambda > 2 \ (а); \\ \text{const} \neq 0, & \text{если } \lambda = 2 \ (б); \\ \infty, & \text{если } \lambda < 2 \ (в). \end{cases} \qquad (21.44)$$

В качестве примера на рис. 21.7 приведены данные об осмотических коэффициентах различных водных растворов. Сильные электролиты, например NaCl, KCl и H_2SO_4, относятся к случаю *в*, неэлектролиты — к случаю *б*. Значения $\lambda < 2$ фактически наблюдаются только в растворах сильных электролитов; как мы увидим в гл. XXVII, в этом случае $\lambda = 1{,}5$, что надлежит приписать наличию дальнодействующих электростатических сил между ионами. Другие растворы соответствуют *а* и *б*, так что, если отвлечься от растворов электролитов, наименьшей степенью x_2, появляющейся в (21.40), является вторая.

Отметим, что производная коэффициента активности, равная

$$\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_2} = \alpha\lambda x_2^{\lambda-1},$$

при $x_2 \to 0$ стремится к нулю, если $\lambda > 1$.

Отсюда следует, что

$$\frac{\partial \gamma_1}{\partial x_2} \to 0 \quad \text{при } x_2 \to 0.$$

Это позволяет немедленно заключить, что на рис. 21.3 прямая, соответствующая закону Рауля, является касательной к экспериментальной кривой давления пара в точке P_1.

§ 6. ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ КОЭФФИЦИЕНТАМИ АКТИВНОСТИ В ДВОЙНОМ РАСТВОРЕ

Так же как и в гл. XX, § 7, можно показать, что для вычисления коэффициентов активности одного из компонентов двойного раствора достаточно знать коэффициенты активности другого компонента. Это особенно важно в тех случаях, когда только один из компонентов раствора обладает измеримым давлением пара.

Состояние двойного раствора можно определить переменными T, p, x_2, что позволяет записать уравнение (20.58) в форме

$$(1-x_2)\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_2} + x_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} = 0. \qquad (21.45)$$

Допустим, что $\ln \gamma_1$ можно представить степенным рядом (21.40) с $\lambda_k \geqslant 2$. Тогда приведенное выше уравнение можно записать в виде

$$\frac{\partial \ln \gamma_1/\gamma_2}{\partial x_2} = \frac{1}{x_2}\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_2} = \sum_k \alpha_k \lambda_k x_2^{\lambda_k - 2}, \qquad (21.46)$$

или после интегрирования

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_1 - \sum_k \frac{\alpha_k \lambda_k}{\lambda_k - 1} x_2^{\lambda_k - 1} - I =$$

$$= \sum_k \alpha_k x_2^{\lambda_k} - \sum_k \frac{\alpha_k \lambda_k}{\lambda_k - 1} x_2^{\lambda_k - 1} - I. \qquad (21.47)$$

Постоянную интегрирования I находим из условия $\gamma_2 = 1$ при $x_2 = 1$, т. е.

$$0 = \sum_k \alpha_k - \sum_k \frac{\alpha_k \lambda_k}{\lambda_k - 1} - I. \qquad (21.48)$$

Подставляя это значение I в (21.47), получим [1]

$$\ln \gamma_2 = \sum_k \alpha_k x_2^{\lambda_k} - \sum_k \frac{\alpha_k}{\lambda_k - 1} (\lambda_k x_2^{\lambda_k - 1} - 1). \qquad (21.49)$$

Это уравнение позволяет рассчитать γ_2 по γ_1.

В большинстве случаев логарифм коэффициента активности удается представить рядом типа (21.40) с целочисленными показателями степеней [2]. Если, например, для этого достаточно трех первых членов ряда, т. е.

$$\ln \gamma_1 = \alpha_2 x_2^2 + \alpha_3 x_2^3 + \alpha_4 x_2^4, \qquad (21.50)$$

то, применяя (21.49), легко убедиться, что коэффициент активности второго компонента определяется выражением

$$\ln \gamma_2 = \left(\alpha_2 + \frac{3}{2}\alpha_3 + 2\alpha_4\right) x_1^2 - \left(\alpha_3 + \frac{8}{3}\alpha_4\right) x_1^3 + \alpha_4 x_1^4. \qquad (21.51)$$

Таким образом, если $\ln \gamma_1$ можно представить некоторым степенным рядом по параметру x_2, то $\ln \gamma_2$ также можно представить аналогичным степенным рядом по параметру x_1. Важно, однако, отметить, что коэффициент перед x_1^2 в (21.51) не совпадает с коэффициентом перед x_2^2 в (21.50), но зависит также и от α_3 и α_4. Отсюда следует, что для того, чтобы вычислить $\ln \gamma_2$, необходимо располагать очень точными значениями $\ln \gamma_1$ и найти точные значения коэффициентов α_3 и α_4. В связи с этим описанный метод полезен лишь в тех случаях, когда коэффициенты активности можно описать выражениями, содержащими только один или два члена [3]. Это обычно удается, когда отклонения от идеальности невелики. Часто необходим всего один член, тогда

$$\ln \gamma_1 = \alpha_2 x_2^2 \quad \text{и} \quad \ln \gamma_2 = \alpha_2 x_1^2. \qquad (21.52)$$

Другой метод расчета, оказывающийся более полезным при больших отклонениях от идеальности, предложен Буассонна и будет рассмотрен в § 8.

---

[1] J. N. Bronsted, P. Colmant. Z. physik. Chem., **A168**, 381 (1934).

[2] H. Margules. Sitzungber. Wien Akad., **104**, 1243 (1895); ср. Гильдебранд [28] О симметричной по отношению к компонентам форме этих рядов см. Гуггенгейм [26], стр. 201—202. [Более удобные практически формы подобных степенных рядов для двойных и многокомпонентных растворов подробно рассмотрены в книге Э. Хала, И. Пик, В. Фрид, О. Вилим. Равновесие между жидкостью и паром. М., ИЛ, 1962. (*Прим. ред.*)]

[3] Возможности использования подобных рядов в настоящее время существенно расширились в связи с появлением быстродействующих вычислительных машин. (*Прим. ред.*).

В гл. XXV мы покажем, что имеется важный класс растворов, в которых логарифмы коэффициентов активности обратно пропорциональны температуре T (регулярные растворы). В этом случае (21.52) можно записать в виде

$$\mathbf{R}T \ln \gamma_1 = \alpha x_2^2; \quad \mathbf{R}T \ln \gamma_2 = \alpha x_1, \tag{21.52'}$$

где α не зависит от температуры и связана с аналогичным коэффициентом в (21.52) соотношением

$$\alpha = \alpha_2 \mathbf{R}T.$$

Пример. Бренстед и Колмант изучили при 18° С давления пара над растворами, в которых компоненты резко отличаются друг от друга по размерам молекул (например, бензол — *н*-бутилсебацинат). В таких системах заметным давлением пара обла-

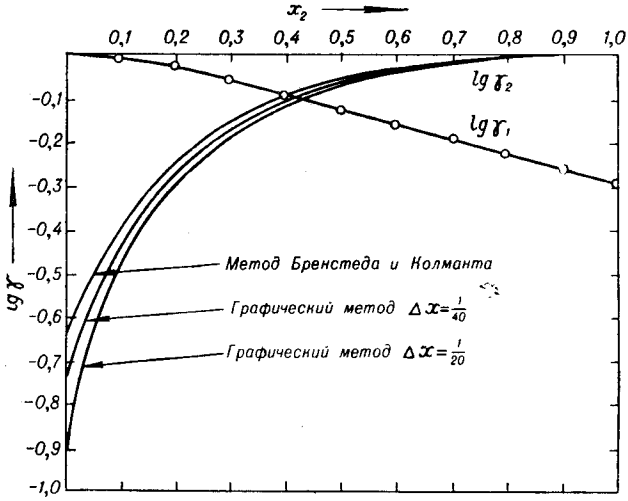


Рис. 21.8. Расчет коэффициента активности растворенного вещества по данным о коэффициенте активности растворителя в системе бензол (1)—*н*-бутилсебацинат (2) методами Бренстеда — Колманта и Буассонна (ср. § 8).

дает только растворитель. Из измерений давления пара можно определить коэффициент активности растворителя. Коэффициент активности бензола в системе бензол — *н*-бутилсебацинат можно очень точно выразить уравнением

$$\ln \gamma_1 = ax_2^2 + bx_2^{5/2} + cx_2^3.$$

Численные значения коэффициентов при использовании десятичных логарифмов равны: $a = -1{,}816$; $b = 2{,}473$; $c = -0{,}950$.

Уравнение (21.49) позволяет рассчитать коэффициенты активности *н*-бутилсебацината:

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_1 + \left(a + \frac{2}{3}b + \frac{1}{2}c\right) - 2ax_2 - \frac{5}{3}bx_2^{3/2} - \frac{3}{2}cx_2^2.$$

Рассчитанная таким способом кривая изображена на рис. 21.8. Близкие результаты получены также при применении графического метода Буассонна, который будет рассмотрен далее.

Отметим попутно, что коэффициенты активности в этой системе меньше единицы. Это часто наблюдается в растворах, состоящих из сильно различающихся по размерам молекул. Растворы такого рода будут более детально рассмотрены в гл. XXVI.

§ 7. УРАВНЕНИЕ ДЮГЕМА — МАРГУЛЕСА И КРИТЕРИЙ БИТТИ И КЭЛЛИНГЕРТА

Подставив в (21.45) значения коэффициентов активности из (21.32), получим

$$(1-x_2)\left(\frac{\partial \ln p_1}{\partial x_2}\right)_{T,\,p}+x_2\left(\frac{\partial \ln p_2}{\partial x_2}\right)_{T,\,p}=0. \qquad (21.53)$$

Строго говоря, парциальные давления компонентов зависят от общего давления, но легко показать, подобно тому как это было сделано в § 1, что при обычных давлениях возможные изменения p_i с давлением ничтожно малы в связи с малыми мольными объемами конденсированных фаз.

Поэтому (21.53) практически сводится к уравнению Дюгема — Маргулеса [1]

$$\boxed{(1-x_2)\left(\frac{\partial \ln p_1}{\partial x_2}\right)_{T}+x_2\left(\frac{\partial \ln p_2}{\partial x_2}\right)_{T}=0,} \qquad (21.54)$$

в котором постоянной при дифференцировании поддерживается только температура.

Это уравнение, связывающее парциальные давления, справедливо при любых отклонениях от идеальности. При его выводе допускалось лишь, что газовая фаза является идеальной газовой смесью и что парциальные мольные объемы компонентов в растворе пренебрежимо малы [2] (ср. § 1).

Допустим, что p_1 и p_2 определены экспериментально; тогда уравнение (21.54) приводит к простому критерию, с помощью которого можно оценить точность результатов эксперимента. Это уравнение можно переписать в виде

$$\frac{\partial p_1/\partial x_1}{p_1/x_1}=\frac{\partial p_2/\partial x_2}{p_2/x_2}. \qquad (21.55)$$

Обращаясь к рис. 21.9, мы видим, что $\partial p_2 / \partial x_2$ есть наклон касательной t к кривой $p_2(x_2)$ в точке X, а p_2 / x_2 есть наклон прямой a, соединяющей точку X с началом координат. К таким же заключениям можно прийти, рассматривая кривую $p_1(x_2)$.

Таким образом, из (21.55) следуют, помимо прочих, следующие критерии [3]:

а) отношение наклона кривой парциального давления в некоторой точке к наклону линии, соединяющей эту точку с началом координат, должно быть одним и тем же для обеих кривых парциального давления;

б) если

$$\partial p_1 / \partial x_1 = p_1 / x_1,$$

то и

$$\partial p_2 / \partial x_2 = p_2 / x_2.$$

Иначе говоря, если касательная к одной кривой парциального давления проходит через начало координат, то при этом же составе касательная к другой кривой должна проходить через другое, соответствующее ей начало координат.

---

[1] Margules, цит. выше; Дюгем [15], том. IV.

[2] Ср. P. Tuomikoski. Annales acad. Scientiarum Fennicae, Series, A, No 17 (Helsinki, 1943).

[3] H. A. Beatty, L. Callingaert. Ind. Eng. Chem. 26, 904, 1934; ср. M. Ewert. Bull. Soc. Chim. Belg., 45, 493 (1936).

В качестве примера применения этого критерия можно сослаться на систему вода — метанол [1]. Данные о парциальном давлении воды при мольной доле спирта ниже 0,2 в этой системе очень разноречивы. Так, результаты Вревского [2] и Бредига и Байера [3] значительно отличаются от результатов Фергюсона и Фуннеля [4] (рис. 21.10).

Второй из приведенных выше критериев сразу же позволяет установить, что результаты Вревского, Бредига и Байера ошибочны. Действительно, при $x_2 = 0{,}1$ касательная к полученной ими кривой парциального давления паров воды проходит через начало координат, но касательная к кривой давления паров спирта в этой точке не проходит через точку $x_2 = 0$, $p_2 = 0$. В то же время данные Фергюсона и Фуннеля не противоречат этим критериям.

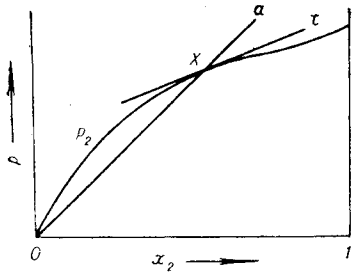


Рис. 21.9. Критерий Битти — Кэллингерта.

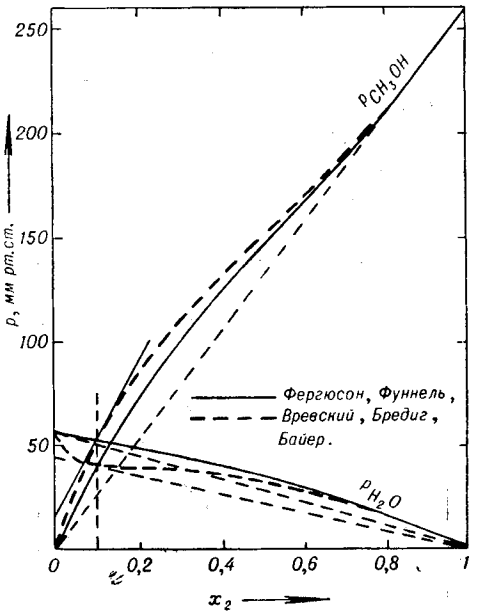


Рис. 21.10. Парциальные давления в системе вода—метиловый спирт при 40° С (по Эверту).

§ 8. ОБЩЕЕ ДАВЛЕНИЕ И ПАРЦИАЛЬНЫЕ ДАВЛЕНИЯ

Сочетая уравнение Дюгема — Маргулеса (21.54) с равенством

$$p = p_1 + p_2 \tag{21.56}$$

и исключая из них p_2, получим

$$\frac{\partial p_1}{\partial x_2} = \frac{(1 - x_1)p_1}{p_1 - x_1 p} \cdot \frac{\partial p}{\partial x_2}. \tag{21.56'}$$

Эти уравнения позволяют рассчитать парциальные давления p_1 и p_2, а следовательно, и коэффициенты активности, если общее давление над раствором известно как функция его состава. Это очень интересная возможность, так как экспериментально гораздо легче измерить общее давление, чем парциальные давления.

---

[1] M. Ewert, цит. выше.
[2] М. С. Вревский. Z. physik. Chem., **83**, 551 (1913).
[3] G. Bredig, R. Bayer. Z. physik. Chem., **A130**, 141 (1927).
[4] J. H. Ferguson, W. Funnel. J. Phys. Chem., **33**, 1 (1927).

Рассмотрим, например, уравнение (21.50), но ограничимся в нем членом x_2^3. Тогда, используя (21.51), найдем

$$p = p_1^0 x_1\gamma_1 + p_2^0 x_2\gamma_2 = p_1^0 x_1 \exp(\alpha_2 x_2^2 + \alpha_3 x_2^3) + \\ + p_2^0 x_2^3 \exp\left[\left(\alpha_2 + \frac{3}{2}\alpha_3\right) x_1^2 - \alpha_3 x_1^3\right]. \qquad (21.57)$$

Значения α_2 и α_3 можно определить по двум точкам на кривой общего давления пара или по наклонам касательных к этой кривой в точках $x_2 = 0$ и $x_2 = 1$ [1].

Этот метод особенно прост, когда отклонения от идеальности невелики [2]. Если в (21.57) пренебречь α_3 и разложить экспоненты в ряд, оставив только по два первых члена, легко показать, что

$$\alpha_2 = \frac{p - p^{id}}{x_1 x_2 [p_1^0 + (p_2^0 - p_1^0) x_1]} \qquad (21.58)$$

где p^{id} равно давлению p над идеальным раствором, т. е.

$$p^{id} = p_1^0 x_1 + p_2^0 x_2. \qquad (21.58')$$

В этом случае определение общего давления позволяет сразу же найти

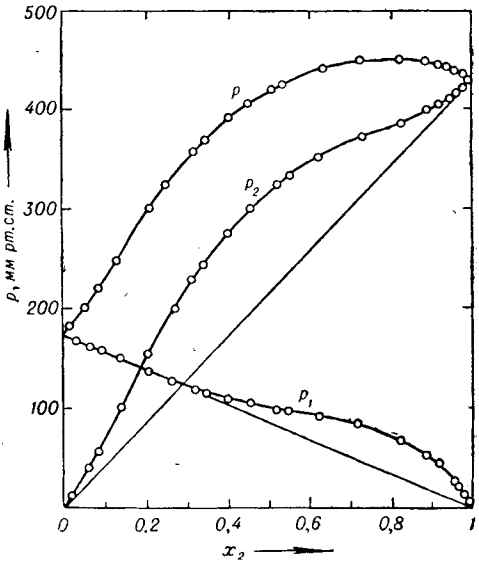


Рис. 21.11. Сравнение фактически наблюдаемых парциальных давлений (сплошные кривые) в системе этиловый спирт (1)—хлороформ (2) при 45° С с рассчитанными (точки) по кривой общего давления методом Буассонна.

α_2 и, следовательно, коэффициенты активности и парциальные давления.

Если отклонения от идеальности велики, лучше использовать графический метод, предложенный Буассонна [3]. Для этого запишем уравнение (21.56′) в виде

$$\frac{\partial p_2}{\partial x_2} = \frac{1}{1 - \dfrac{p_1 x_2}{p_2 x_1}} \cdot \frac{\partial p}{\partial x_2}. \qquad (21.58'')$$

Если p и $\partial p / \partial x_2$ известны и, кроме того, известно значение p_2 для некоторого состава x_2, уравнение позволяет вычислить $\partial p_2 / \partial x_2$. С помощью этого коэффициента можно затем рассчитать p_2 для другого, близкого к исходному, состава. Переходя от точки к точке, таким образом можно рассчитать p_2 во всем интервале концентраций.

Чтобы получить необходимую для расчета исходную точку, заметим, что в достаточно разбавленном растворе (т. е. при малом x_2) в связи с (21.10)

$$p_1 = p_1^0 x_1$$

[1] N. I. Joukovsky. Bull. Soc. Chim. Belg., **43**, 299 (1934); см. также И. Кричевский, И. Казарновский. Zeit. anorg. allg. Chem., **218**, 49 (1934); V. de Landsberg. Bull. Soc. Chim. Belg., **49**, 21 (1940); P. Tuomikoski, цит. выше.

[2] Ср. O. Redlich, A. T. Kister. J. Am. Chem. Soc., **71**, 505 (1949).

[3] C. G. Boissonnas. Helv. Chim. Acta, **22**, 541 (1939).

или

$$dp_1 = p_1^0\, dx_1 \quad \text{и} \quad dp_2 = dp - dp_1 = dp + p_1^0\, dx_2.$$

Практически всю область составов разбивают на некоторое число равных интервалов Δx_2 и используют приближенные уравнения

$$\Delta p_2 = \frac{\Delta p}{1 - \dfrac{p_1 x_2}{p_2 x_2}}$$

и

$$\Delta p_2 = \Delta p + p_1^0 \Delta x_2 \quad \text{для } x_2 = 0.$$

Чем меньше выбранное значение Δx_2, тем более точные результаты дает этот метод[1]. На рис. 21.11 показано, что рассчитанные таким образом парциальные давления в системе этанол — хлороформ при 45° С находятся в прекрасном согласии с непосредственно измеренными.

В основном тот же метод применим также и при расчете коэффициентов активности одного компонента по измеренным значениям γ для другого компонента. И в этом случае точность метода зависит от величины интервала Δx_2. На рис. 21.8 показаны результаты расчета при Δx_2, равных 0,050 и 0,025.

§ 9. ЗАКОН ТОЧЕК КИПЕНИЯ

До сих пор мы рассматривали равновесные кривые жидкости при изотермических условиях. Перейдем теперь к рассмотрению кривых, соответствующих постоянному общему давлению.

Особенной простотой отличается случай, когда все растворенные вещества можно считать нелетучими. Тогда растворитель является единственным веществом, которое присутствует как в жидкой (ж), так и в газовой (г) фазах. Этот случай приближенно реализуется в двойной смеси, для которой кривые кипения и конденсации расположены так, как это схематически изображено на рис. 21.12. Раствор для этого должен быть достаточно разбавленным (т. е. $x_2^{ж} < (x_2^{ж})_c$; см. рис.). Мольной доле $x_2^{ж}$ в растворе соответствует при этих условиях мольная доля $x_2^{г}$ в паре, которая настолько мала, что пар можно считать состоящим только из растворителя.

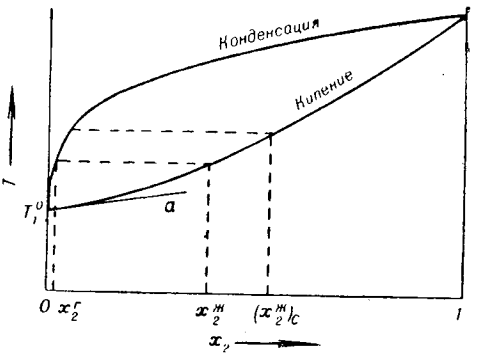


Рис. 21.12. Кривые кидения и конденсации для раствора нелетучего вещества при постоянном давлении.

Далее мы примем, что величины $x_2^{г} \ldots x_c^{г}$ можно считать равными нулю.

Ранее мы уже рассматривали (см. гл. XVIII, § 3—4) равновесное распределение вещества между фазой, содержащей только это чистое вещество, и второй фазой, являющейся раствором.

---

[1] Дальнейшие детали см. Boissonnas, цит. выше.

Применяя уравнение (18.21) [1] и допуская, что скрытая теплота испарения чистого растворителя $\Delta_e h^0$ в рассматриваемом температурном интервале не зависит от T, сразу же получаем [2]

$$\ln x_1\gamma_1 = \frac{\Delta_e h^0}{\mathbf{R}}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0}\right), \tag{21.59}$$

где активность растворителя в растворе вместо $x_1^{ж}\gamma_1^{ж}$ обозначена через $x_1\gamma_1$, а T^0 — температура кипения чистого растворителя при данном давлении. Для разбавленного раствора разность

$$\theta \equiv T - T^0 \tag{21.60}$$

мала по сравнению с T^0. Если, кроме того, раствор идеален, уравнение (21.59) можно представить в виде

$$\theta\frac{\Delta_e h^0}{\mathbf{R}(T^0)^2} = -\ln x_1 = \sum_s x_s. \tag{21.61}$$

Это приближение соответствует замене кривой кипения касательной a, проведенной к ней в точке $x_2^{ж} = 0$, $T = T^0$ (см. рис. 21.12).

Если перейти к моляльностям, (21.61) приобретает вид (ср. (20.51))

$$\theta = \frac{\mathbf{R}(T^0)^2}{\Delta_e h^0}\cdot\frac{M_1}{1000}\sum m_s = \theta_e\sum m_s, \tag{21.62}$$

где величина θ_e, определяемая только свойствами растворителя, называется *эбуллиоскопической постоянной.*

Таблица 21.1 *

Растворитель	Эбуллиоскопическая постоянная, °С
Вода	0,51
Диэтиловый эфир	2,06
Этиловый спирт . . .	1,20
Бензол	2,53
Ацетон	1,71

* C. S. Hoyt, C. K. Finck. J. Phys. Chem., 41, 453, 1937.

В табл. 21.1 приведены значения эбуллиоскопической постоянной для некоторых важнейших растворителей.

Повышение температуры кипения, происходящее при добавлении к растворителю известного весового количества растворяющегося в нем вещества, позволяет вычислить моляльность растворенного вещества в растворе с известной весовой концентрацией и отсюда его молекулярный вес. В этом заключается принцип эбуллиоскопического метода определения молекулярных весов.

При выводе (21.62) предполагалось, что раствор идеален и растворенное вещество электролитически не диссоциировано (ср. гл. XXVII). Для раствора, который разбавлен, но не идеален, заменяя $\ln x_1\gamma_1$ в (21.59) на $\phi \ln x_1$ (см. (20.9)), уравнению (21.62) следует придать форму

$$\theta = \phi\frac{\mathbf{R}(T^0)^2}{\Delta_e h^0}\cdot\frac{M_1}{1000}\sum m_s = \phi\,\theta^{id}. \tag{21.62'}$$

Отметим, что эбуллиоскопические постоянные большинства растворителей невелики по сравнению с криоскопическими постоянными (см. гл. XXII, § 2) — в этом одна из причин того, что криоскопический метод приводит к гораздо более точным результатам, чем эбуллиоскопический [3].

[1] В рассматриваемом случае $(h^{0}_{T,p})_1 = \Delta_1'' h_1^0 = -\Delta_e h^0$, так как мы считаем газ фазой $'$ и жидкость фазой $''$.

[2] О внесении поправок, связанных с учетом влияния температуры на $\Delta_e h^0$, см. гл. XXII, § 2, где рассматривается аналогичная проблема.

[3] Полный обзор экспериментальных методов эбуллиоскопической техники см. в кн. W. Swietoslawski, Ebulliometry (N. Y., 1937).

§ 10. КРИВЫЕ КИПЕНИЯ И КОНДЕНСАЦИИ ДЛЯ ПОЛНОСТЬЮ СМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ

Рассмотрим теперь двойные системы, в которых оба компонента присутствуют и в жидкой и в паровой фазах. Здесь можно применить уравнения, полученные в гл. XVIII, § 5—7.

Рассмотрим сначала равновесные кривые при постоянном давлении. Касательные к кривым кипения и конденсации определяются уравнениями (18.46) и (18.47), а сами эти кривые — уравнениями (18.28) и (18.29), которые в нашем случае (при $dp = 0$) приобретают вид:

$$\ln \frac{x_2^{\text{г}} \gamma_2^{\text{г}}}{x_2^{\text{ж}} \gamma_2^{\text{ж}}} = \int_{T_2^0}^{T} \frac{\Delta_e h_2^0}{RT^2} dT; \tag{21.63}$$

$$\ln \frac{(1 - x_2^{\text{г}}) \gamma_1^{\text{г}}}{(1 - x_2^{\text{ж}}) \gamma_1^{\text{ж}}} = \int_{T_1^0}^{T} \frac{\Delta_e h_1^0}{RT^2} dT, \tag{21.64}$$

где $\Delta_e h_i^0$ — теплота испарения чистого жидкого компонента i, а T_i^0 — его температура кипения.

Введем обозначения, аналогичные (18.31) и (18.32).

$$\lambda_1 = \frac{\Delta_e h_1^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^0} \right); \qquad \lambda_2 = \frac{\Delta_e h_2^0}{R} \left(\frac{1}{T_2^0} - \frac{1}{T} \right). \tag{21.65}$$

Допуская, что скрытые теплоты испарения не зависят от температуры и что паровая фаза является идеальной газовой смесью, получим:

$$x_2^{\text{г}} = \frac{e^{\lambda_1} \gamma_2^{\text{ж}} - \gamma_1^{\text{ж}} \gamma_2^{\text{ж}}}{e^{\lambda_1} \gamma_2^{\text{ж}} - e^{-\lambda_2} \gamma_1^{\text{ж}}}; \tag{21.66}$$

$$x_2^{\text{ж}} = \frac{e^{\lambda_1} - \gamma_1^{\text{ж}}}{e^{\lambda_1 + \lambda_2} \gamma_2^{\text{ж}} - \gamma_1^{\text{ж}}} \tag{21.67}$$

Если обе фазы идеальны, то (ср. (18.33) и (18.34))

$$x_2^{\text{г}} = \frac{e^{\lambda_1} - 1}{e^{\lambda_1} - e^{-\lambda_2}}; \tag{21.68}$$

$$x_2^{\text{ж}} = \frac{e^{\lambda_1} - 1}{e^{\lambda_1 + \lambda_2} - 1}. \tag{21.69}$$

Отметим, что в общем случае (21.66) и (21.67) лишь *неявно* определяют кривые кипения и конденсации, так как коэффициенты активности зависят от состава.

Примеры.

Система ацетон — диэтиловый эфир

Рассчитаем кривую кипения в этой системе.

Примем при расчете, что коэффициенты активности компонентов подчиняются следующим простым соотношениям (ср. (21.52′)):

$$RT \ln \gamma_1 = \alpha (x_2^{ж})^2;$$
$$RT \ln \gamma_2 = \alpha (x_1^{ж})^2, \qquad (21.70)$$

где α — постоянная. Применимость этих уравнений для рассматриваемой системы была подтверждена Портером [1], изучавшим давления паров компонентов над растворами ацетон — эфир при 30° С; он нашел, что $\alpha \sim 450$ *кал/моль*.

Подставляя эти значения γ_1 и γ_2 в (21.67), получим

$$x_2^{ж} = \frac{e^{\lambda_1} - e^{\frac{\alpha}{RT}(x_2^{ж})^2}}{e^{\left\{\lambda_1+\lambda_2+\frac{\alpha}{RT}(1-x_2^{ж})^2\right\}} - e^{\frac{\alpha}{RT}(x_2^{ж})^2}}. \qquad (21.71$$

В принципе это уравнение позволяет рассчитать x_2 как функцию T, т. е. найти кривую кипения. Практически, конечно, приходится прибегать к методу последовательных приближений [2].

В рассматриваемой системе:

для ацетона $\Delta_e h_1^0 = 8120$ *кал/моль*; $T_1^0 = 329{,}8°$ К;

для эфира $\Delta_e h_2^0 = 6260$ *кал/моль*; $T_2^0 = 308{,}0°$ К;

откуда

$$\lambda_1 = 4060\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{329{,}8}\right); \qquad \lambda_2 = 3130\left(\frac{1}{308} - \frac{1}{T}\right).$$

Используя эти значения λ_1 и λ_2, а также значение $\alpha = 450$ *кал/моль*, мы рассчитали значения x_2 при различных температурах. Результаты расчета, как видно из табл. 21.2, хорошо согласуются с экспериментальными значениями x_2.

Таблица 21.2

Расчет кривой кипения в системе ацетон (1) — эфир (2)

T, °К	λ_1	λ_2	$\lambda_1+\lambda_2$	e^{λ_1}	$e^{\lambda_1+\lambda_2}$	$\frac{\alpha}{RT}$	$x_2^{ж}$ (рассч.)	$x_2^{ж}$ (эксп.)
308	—	—	—	—	—	—	1	1
313	0,662	0,162	0,824	1,939	2,279	0,72	0,45±0,02	0,45
317	0,499	0,288	0,787	1,647	2,197	0,71	0,28	0,28
321	0,337	0,413	0,750	1,401	2,117	0,70	0,16	0,16
325	0,183	0,532	0,715	1,201	2,045	0,69	0,007	0,007
329,8	—	—	—	—	—	—	0	0

Система н-гексан — нитробензол. Применим (21.71) для расчета кривой кипечения в этой системе. Непосредственных экспериментальных данных о значении α в этом случае не имеется. Однако известно, что верхняя критическая температура смешения в этой системе равна 19° С. В гл. XVI мы показали, что верхняя критическая температура регулярного раствора связана с α уравнением (16.55). Допустив, что рассматриваемая система является регулярной, получим

$$\alpha = 2RT_c = 4 \times 292 = 1168 \text{ кал/моль}.$$

Для приближенного расчета можно принять эту величину равной 1200 *кал/моль* и использовать следующие значения скрытых теплот испарения и температур кипечения: *н*-гексан — $\Delta_e h_1^0 = 6800$ *кал/моль*; $T_1^0 = 341°$ К; нитробензол — $\Delta_e h_2^0 = 7940$ *кал/моль*; $T_2^0 = 484°$ К.

Результаты приближенного расчета кривой кипения приведены в табл. 21.3. И в этом случае согласие с фактически наблюдаемой кривой оказывается вполне удовлетворительным.

Рассмотрим теперь изотермические кривые. Кривые пара и жидкости в соответствии с (18.28) и (18.29) определяются системой двух уравнений

[1] A. W. Porter. Trans. Faraday Soc. 16, 336 (1920).

[2] В настоящее время расчеты такого рода целесообразно проводить на быстро действующих вычислительных машинах. (*Прим. ред.*).

$$\ln\frac{(1-x_2^{г})\gamma_1^{г}}{(1-x_2^{ж})\gamma_1^{ж}} = -\frac{1}{RT}\int_{p_1^0}^{p}\Delta_e v_1^0\,dp; \qquad (21.72)$$

$$\ln\frac{x_2^{г}\gamma_2^{г}}{x_2^{ж}\gamma_2^{ж}} = -\frac{1}{RT}\int_{p_2^0}^{p}\Delta_e v_2^0\,dp, \qquad (21.73)$$

где p_1^0 и p_2^0 — давления насыщенного пара чистых компонентов 1 и 2.

Таблица 21.3

Расчет кривой кипения в системе *н*-гексан (1) — нитробензол (2)

T, °К	λ_1	λ_2	$\lambda_1+\lambda_2$	e^{λ_1}	$e^{\lambda_1+\lambda_2}$	$\frac{\alpha}{RT}$	$x_2^{ж}$ (рассч.)	$x_2^{ж}$ (эксп.)
341	—	—	—	—	—	—	0	0
343	—0,0578	—3,37	—3,43	0,944	0,0325	1,75	0,08	0,09
348	—0,201	—3,21	—3,41	0,818	0,0332	1,72	0,3	0,3
359	—0,500	—2,86	—3,36	0,607	0,0349	1,67	0,8	0,8
383	—1,09	—2,16	—3,26	0,336	0,0385	1,57	0,9	0,8
484	—	—	—	—	—	—	1	1

Если пренебречь мольными объемами компонентов в жидкой фазе по сравнению с их объемами в паре, то

$$\Delta_e v_1^0 = \Delta_e v_2^0 = RT/p, \qquad (21.74)$$

что позволяет легко проинтегрировать (21.72) и (21.73). После интегрирования получаем:

$$\ln\frac{(1-x_2^{г})\gamma_1^{г}}{(1-x_2^{ж})\gamma_1^{ж}} = \ln\frac{p_1}{p}; \qquad (21.75)$$

$$\ln\frac{x_2^{г}\gamma_2^{г}}{x_2^{ж}\gamma_2^{ж}} = \ln\frac{p_2^0}{p}. \qquad (21.76)$$

Если пар ведет себя как идеальная газовая смесь, то $\gamma_1^{г}$ и $\gamma_2^{г}$ равны единице, и эти уравнения можно разрешить относительно $x_2^{ж}$ и $x_2^{г}$:

$$x_2^{ж} = \frac{p_1^0\gamma_1^{ж} - p}{p_1^0\gamma_1^{ж} - p_2^0\gamma_2^{ж}} \text{ (кривая кипения)}; \qquad (21.77)$$

$$x_2^{г} = \frac{p_1^0 p_2^0\gamma_1^{ж}\gamma_2^{ж} - pp_2^0\gamma_2^{ж}}{pp_1^0\gamma_1^{ж} - pp_2^0\gamma_2^{ж}} \text{ (кривая конденсации)}. \qquad (21.78)$$

Уравнение (21.77) можно также переписать в более известной форме

$$p = p_1^0\gamma_1^{ж} - p_1^0\gamma_1^{ж}x_2^{ж} + p_2^0\gamma_2^{ж}x_2^{ж} = p_1^0\gamma_1^{ж}x_1^{ж} + p_2^0\gamma_2^{ж}x_2^{ж}. \qquad (21.79)$$

Наконец, если система идеальна,

$$x_2^{ж} = \frac{p_1^0 - p}{p_1^0 - p_2^0}; \qquad (21.80)$$

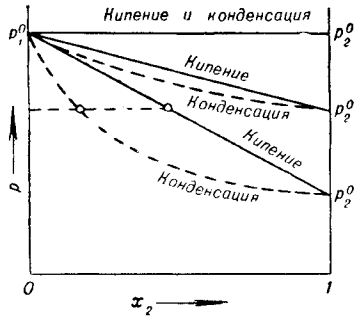
$$x_2^{\text{г}} = \frac{p_2^0 (p_1^0 - p)}{p (p_1^0 - p_2^0)}; \qquad (21.81)$$

или

$$p = p_1^0 (1 - x_2^{\text{ж}}) + p_2^0 x_2^{\text{ж}} \quad \text{(кривая кипения)}; \qquad (21.82)$$

$$\frac{1}{p} = \frac{x_2^{\text{г}}}{p_2^0} - \frac{1 - x_2^{\text{г}}}{p_1^0} \quad \text{(кривая конденсации)}. \qquad (21.83)$$

Из двух последних уравнений видно, что в идеальной системе линия кипения при постоянной температуре является прямой. В то же время кривая конденсации при $p_1^0 \neq p_2^0$ является гиперболой.



Если чистые жидкости обладают одинаковым давлением пара ($p_1^0 = p_2^0$), обе кривые вырождаются в одну горизонтальную прямую линию (рис. 21.13). Чем больше разница между давлениями паров компонентов при данной температуре, тем сильнее отклоняется линия конденсации от прямой (см. рис. 21.13).

Рис. 21.13. Изотермическое равновесие между идеальным раствором и его паром.

Отметим, что как вытекает из (21.80) и (21.81), состав идеального раствора не совпадает с составом равновесного с ним пара, если обе жидкости при данной температуре не обладают одинаковыми давлениями пара. Отношение составов жидкой и паровой фаз для идеального раствора равно

$$x_2^{\text{г}} / x_2^{\text{ж}} = p_2^0 / p. \qquad (21.84)$$

Иными словами, над идеальным раствором (для которого p всегда находится между p_1^0 и p_2^0) пар всегда обогащен более летучим компонентом.

§ 11. КРИВЫЕ КИПЕНИЯ И КОНДЕНСАЦИИ ДЛЯ НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ

Рассмотрим теперь два компонента, не смешивающиеся в жидком состоянии. Кривые сосуществования в этом случае имеют вид, уже рассматривавшийся нами в гл. XVIII, § 4 в связи с вопросом о переносе компонента из паровой фазы в конденсированную фазу, образованную кристаллами этого компонента. Теперь же конденсированной фазой является жидкость.

Фазовая диаграмма при постоянном давлении для такой системы схематически изображена на рис. 21.14. Температура кипения смеси не зависит от состава, что изображено горизонтальной пунктирной линией $T = T_e$, за исключением точек $x_2 = 0$ и $x_1 = 0$, в которых температура кипения резко поднимается до температуры кипения соответствующего чистого компонента (T_1^0 или T_2^0). Линия $T_1^0 E$ определяет состав пара, находящегося в равновесии с чистой жидкостью 1 при различных температурах. Равновесная температура ниже температуры кипения 1, так как его парциальное давление в паровой фазе меньше общего давления. Аналогично, кривая $T_2^0 E$ определяет состав пара, находящегося в равновесии с жидкостью 2. В эвтектической точке обе жидкости сосуществуют с паром. Линии $T_1^0 E$ и $T_2^0 E$ определяются уравнениями, аналогичными (18.23) и (18.23′).

Рассмотрим теперь изотермические равновесия. Линии сосуществования в этом случае определяются (18.26) и (18.26′). Фазовая диаграмма имеет вид, схематически изображенный на рис. 21.15.

В эвтектической точке

$$p_e = \frac{p_1^0}{1-(x_2^r)_e} = \frac{p_2^0}{(x_2^r)_e}, \tag{21.85}$$

или, иными словами,

$$p_e = p_1^0 + p_2^0; \tag{21.86}$$

$$\frac{(x_1^r)_e}{(x_2^r)_e} = \frac{p_1^0}{p_2^0}. \tag{21.87}$$

Давление, при котором две жидкие фазы сосуществуют с паром, равно сумме давлений, создаваемых компонентами в чистом состоянии. Из этого закона, установленного Гей-Люссаком в 1832 г., следует, что температура кипения смеси всегда ниже температуры кипения любого из чистых компонентов. Каковы бы ни были относительные количества обеих жидких

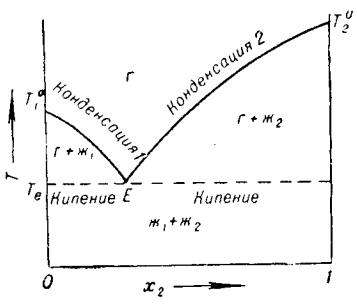


Рис. 21.14. Испарение несмешивающихся жидкостей при постоянном давлении.

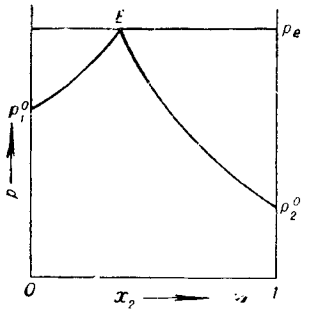


Рис. 21.15. Испарение несмешивающихся жидкостей при постоянной температуре.

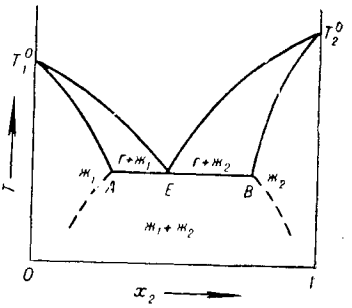


Рис. 21.16. Испарение частично смешивающихся жидкостей при постоянном давлении.

фаз, система всегда кипит при эвтектической температуре, а пар всегда имеет эвтектический состав. Это свойство позволяет назвать проходящую через E горизонтальную линию на рис. 21.14 кривой кипения.

Это явление используют в лаборатории при *перегонке с паром.* Если надо перегнать вещество, разлагающееся при нагревании до его нормальной температуры кипения, и это вещество не смешивается с водой, можно перегнать его, добавив к нему воду. Температура кипения смеси будет при этом намного ниже температуры кипения чистого вещества. Фактически добавление жидкой воды не является необходимым: температура перегонки понижается просто при пропускании через жидкость потока пара.

Мы рассмотрели равновесие жидкость — пар в двух крайних случаях, соответствующих неограниченной смешиваемости и полной несмешиваемости. Переход к случаю частичной смешиваемости очевиден. На рис. 21.16 изображено поведение системы такого рода. На рисунке области $ж_1$ и $ж_2$ соответствуют жидким фазам различного состава, причем в $ж_1$ содержание компонента 1 выше, чем в $ж_2$. Штриховые кривые определяют равновесные составы двух жидких фаз. При эвтектической температуре жидкие фазы A и B сосуществуют с паром, состав которого определяется точкой E.

ГЛАВА XXII

РАВНОВЕСИЕ РАСТВОР — КРИСТАЛЛ. СИСТЕМЫ С ЭВТЕКТИКОЙ

§ 1. КРИВАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ. УРАВНЕНИЕ ШРЕДЕРА — ВАН ЛААРА

Рассмотрим систему из c компонентов и допустим сначала, что эти компоненты *полностью смешиваются в жидком состоянии, но совершенно не смешиваются в твердом состоянии.* При замерзании раствора образуются различные виды кристаллов, причем кристаллы каждого вида состоят *только из одного* компонента, так как образование смешанных кристаллов, по условию, невозможно. Кривая сосуществования раствора с кристаллами компонента 1 определяется уравнением (18.21):

$$\boxed{\ln x_1^{\text{ж}} \gamma_1^{\text{ж}} = \int_{T_1^0}^{T} \frac{\Delta_f h_1^0}{RT^2}\, dT,} \tag{22.1}$$

где $x_1^{\text{ж}}$ и $\gamma_1^{\text{ж}}$ — соответственно мольная доля и коэффициент активности компонента 1 в растворе; $\Delta_f h_1^0$ — скрытая теплота плавления при температуре T; T_1^0 — температура плавления чистого компонента 1.

Чтобы точно проинтегрировать это уравнение, необходимо принять во внимание изменение $\Delta_f h_1^0$ с температурой, что можно сделать, используя уравнение Кирхгофа (2.32), которое в рассматриваемом случае имеет вид

$$\Delta_f h_1^0 = \Delta_f h_1^0 (T_1^0) + \int_{T_1^0}^{T} (c_{p,1}^{\text{т}} - c_{p,1}^{\text{ж}})\, dT. \tag{22.2}$$

Здесь $c_{p,1}^{\text{ж}}$ — мольная теплоемкость при постоянном давлении компонента 1, находящегося в состоянии чистой жидкости, $c_{p,1}^{\text{т}}$ — его теплоемкость в кристаллическом состоянии, $\Delta_f h_1^0 (T_1^0)$ — скрытая теплота плавления чистого компонента 1 при его температуре плавления T_1^0.

Введем обозначение

$$\Delta_f c_{p,1}^0 = (c_{p,1}^{\text{ж}} - c_{p,1}^{\text{т}}). \tag{22.3}$$

Для большинства практических целей можно достичь достаточной точности, приняв, что $\Delta_f c^0_{p,1}$ постоянна в рассматриваемом температурном интервале. Тогда, интегрируя (22.1), получим

$$-\ln x_1^{ж}\gamma_1^{ж} = \frac{\Delta_f h_1^0(T_1^0)}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_1^0}\right)+\frac{\Delta_f c^0_{p,1}}{R}\left(\ln\frac{T_1^0}{T}+1-\frac{T_1^0}{T}\right). \quad (22.4)$$

Если этого приближения недостаточно, необходимо представить $\Delta_f c^0_{p,1}$ степенным рядом по T, подобно тому, как это было сделано в гл. II, § 5[1].

Если пренебречь $\Delta_f c^0_p$ и принять, что скрытая теплота плавления не зависит от температуры, получим (опустив указание на температуру в $\Delta_f h$)

$$-\ln x_1^{ж}\gamma_1^{ж} = \frac{\Delta_f h_1^0}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_1^0}\right), \quad (22.5)$$

и для идеального раствора

$$-\ln x_1^{ж} = \frac{\Delta_f h_1^0}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_1^0}\right). \quad (22.5')$$

Последнее уравнение определяет кривую кристаллизации раствора, если раствор идеален, смешанные кристаллы не образуются и разность теплоемкостей жидкого и твердого состояния достаточно мала, чтобы можно было пренебречь вторым членом в (22.4). Этим важным уравнением мы обязаны Шредеру[2] и ван Лаару[3].

Если отложить логарифм мольной доли кристаллизующегося компонента как функцию обратной температуры, то, при соблюдении (22.5'), график окажется прямой линией. Наклон этой линии и точка ее пересечения с осью ординат зависят только от природы рассматриваемого вещества, но не от природы и относительного количества других компонентов раствора.

Величину $x_1^{ж}$, которая, по определению, является растворимостью компонента 1, можно рассчитать по уравнению (22.5'), которому удобно придать форму

$$\ln\frac{1}{x_1^{ж}} = \frac{\Delta_f h_1^0(T_1^0-T)}{RTT_1^0}. \quad (22.6)$$

Эта величина не зависит от природы растворителя.

Необходимо, разумеется, постоянно помнить, что это уравнение применимо только к идеальным растворам и даже для них является лишь приближенной формулой. Тем не менее, исходя из этого уравнения, можно прийти к некоторым важным правилам, касающимся растворимости твердых тел. Они были впервые установлены Гильдебрандом[4] и оказываются применимыми в большинстве случаев. Их можно сформулировать следующим образом:

а) растворимость твердых тел возрастает с температурой;

б) из двух твердых тел, имеющих приблизительно одинаковые скрытые теплоты плавления, более растворимым в данном растворителе и при данной температуре является вещество, плавящееся при более низкой температуре;

---

[1] Дальнейшие детали об этих степенных рядах см. особенно Харнед и Оуэн [27], стр. 283—285.

[2] И. Шредер. Z. physik. Chem., 11, 449 (1893); A. Dahms. Wied. Ann., 64, 507 (1898).

[3] J. J. van Laar. Arch. Néerl., II, 8, 264 (1903).

[4] Гильдебранд [28].

Таблица 22.1

Вещество	T_f, °C	Растворимость в мольных процентах		Температура, °C
		в C_6H_6	в C_6H_{14}	
Фенантрен	100	18,6	4,2	25
Антрацен	217	0,63	0,18	25
м-Динитробензол	90	37,6	—	50
о-Динитробензол	116	17,5	—	50
п-Динитробензол	170	3,1	—	50

в) из двух твердых тел, плавящихся приблизительно при одной и той же температуре, более растворимым является вещество с меньшей теплотой плавления.

Второе из этих правил можно проиллюстрировать приводимыми в табл. 22.1 данными, собранными Гильдебрандом [28].

§ 2. ЗАКОН ПОНИЖЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАМЕРЗАНИЯ

Рассмотрим кривую кристаллизации (или кривую замерзания) разбавленного раствора. Определим понижение температуры замерзания (θ) как разность

$$\theta \equiv T_1^0 - T. \tag{22.7}$$

Уравнению (22.4) теперь можно придать форму

$$-\ln x_1^{ж}\gamma_1^{ж} = \frac{\Delta_f h_1^0}{\mathbf{R}} \cdot \frac{\theta}{T_1^0(T_1^0-\theta)} + \frac{\Delta_f c_{p,1}^0}{\mathbf{R}} \left\{ \ln \frac{T_1^0}{T_1^0-\theta} + 1 - \frac{T_1^0}{T_1^0-\theta} \right\}, \tag{22.8}$$

где подразумевается, что $\Delta_f h_1^0$ относится к температуре T_1^0.

Разлагая правую часть этого уравнения в ряд по степеням θ / T_1^0 и пренебрегая членами более чем второго порядка по θ / T_1^0, получим [1]

$$-\ln x_1^{ж}\gamma_1^{ж} = \frac{\Delta_f h_1^0}{\mathbf{R}T_1^0}\frac{\theta}{T_1^0} + \left(\frac{\Delta_f h_1^0}{\mathbf{R}} - \frac{\Delta_f c_{p,1}^0}{2\mathbf{R}} \right) \cdot \frac{\theta^2}{(T_1^0)^2}. \tag{22.9}$$

Для *очень разбавленных растворов* в этом уравнении можно сохранить только первый член. Тогда, используя осмотический коэффициент, определяемый (20.9), найдем (ср. (20.55))

$$\theta = \phi \frac{\mathbf{R}(T_1^0)^2}{\Delta_f h_1^0} \sum_s x_s. \tag{22.10}$$

Подставляя в (22.10) соотношения (20.47) или (20.51), легко получить аналогичные формулы, связывающие понижение температуры замерзания с молярными концентрациями c_s или моляльностями m_s.

[1] Относительно коэффициентов при более высоких степенях см. Харнед и Оуэн, цит. выше, формула (9.2.11).

Если раствор одновременно является и очень разбавленным и идеальным, то, переходя к моляльностям (см. (20.51)), получим

$$\theta = \frac{\mathbf{R}(T_1^0)^2}{\Delta_f h_1^0} \cdot \frac{M_1}{1000} \sum_s m_s. \qquad (22.11)$$

Величина

$$\theta_c \equiv \frac{\mathbf{R}(T_1^0)^2}{\Delta_f h_1^0} \frac{M_1}{1000} \qquad (22.12)$$

называется *криоскопической постоянной. Она определяется только природой растворителя.* Численные значения криоскопических постоянных для некоторых растворителей приведены в табл. 22.2.

Таблица 22.2

Растворитель	Криоскопическая постоянная, °С/*моль* на 1000 *г*
Вода	1,86
Бензол	5,08
Фенол	6,11
Нафталин	6,9
Камфара	37,7
Уксусная кислота	3,73
Циклогексанол	41,6

Отметим, что θ_c существенно изменяется при переходе от одного растворителя к другому. Ясно, что это связано с тем, что θ_c включает энтропию плавления растворителя, равную

$$\Delta_f s_1^0 = \Delta_f h_1^0 / T_1^0. \qquad (22.13)$$

Как мы уже видели (см. гл. XIV, § 5) эта величина значительно изменяется при переходе от вещества к веществу. В частности, растворители со сферическими молекулами, теплота плавления которых мала, например камфара и циклогексанол, обладают большими криоскопическими постоянными.

Рассмотрим теперь более детально связь между энтропией плавления растворителя и кривой замерзания растворов.

§ 3. ЭНТРОПИЯ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИВАЯ ЗАМЕРЗАНИЯ

Ограничимся обсуждением уравнения (22.5′), которое мы перепишем в виде

$$T = \frac{\Delta_f h_1^0}{\mathbf{R}} \frac{1}{\frac{\Delta_f h_1^0}{\mathbf{R}T_1^0} - \ln x_1}. \qquad (22.14)$$

Поскольку мы уже допустили, что $\Delta_f h_1{}^0$ не зависит от температуры, дифференцирование приводит к

$$\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x_1^2}\right)_p = \frac{\Delta_f h_1^0}{\mathbf{R}} \cdot \left\{ \frac{1}{\left(\frac{\Delta_f h_1{}^0}{\mathbf{R}T_1^0} - \ln x_1\right)^2} \left\{ \frac{2}{\frac{\Delta_f h_1^0}{\mathbf{R}T_1^0} - \ln x_1} - 1 \right\} \frac{1}{x_1^2}. \right. \qquad (22.15)$$

Знак этой производной, определяющий кривизну линии сосуществования кристаллов и раствора, определяется знаком выражения

$$2-\left(\frac{\Delta_f h_1^0}{RT_1^0}-\ln x_1\right) \tag{22.16}$$

Очевидно, что в области, прилегающей к началу кривой, т. е. при $x_1 \to 1$,

$$\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x_1^2}\right)<0, \text{ если } \frac{\Delta_f h_1^0}{RT_1^0}>2 \tag{22.17}$$

и

$$\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x_1^2}\right)>0, \text{ если } \frac{\Delta_f h_1^0}{RT_1^0}<2. \tag{22.18}$$

Оба случая схематически изображены на рис. 22.1 и 22.2. Первому из них соответствует энтропия плавления растворителя в точке плавления бо́льшая, чем 2R, второму — меньшая.

На зависимость знака кривизны кривой замерзания в ее начальной части от энтропии плавления растворителя впервые указал ван Лаар [1].

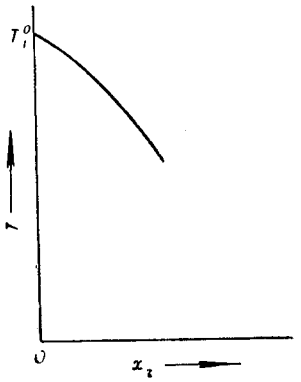


Рис. 22.1. Вид кривой замерзания при $\Delta_f h_1^0 / RT_1^0 > 2$.

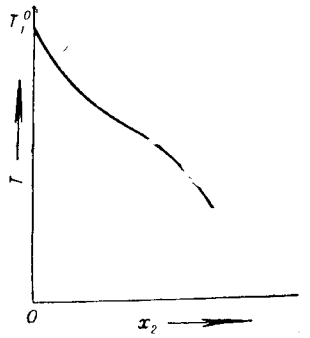


Рис. 22.2. Вид кривой замерзания при $\Delta_f h_1^0/RT_1^0 < 2$.

Наиболее обычный случай соответствует (22.17) и рис. 22.1 (ср. гл. XIV, § 5, табл. 14.6). В то же время для растворителей со сферическими молекулами (ср. табл. 14.5), энтропия плавления которых аномально мала, реализуется случай (22.18). Форма кривой замерзания в ее начале является, таким образом, полезным критерием, позволяющим при отсутствии калориметрических данных распознавать соединения с низкой энтропией плавления [2].

§ 4. РАСЧЕТ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ

Результаты, полученные в первом параграфе этой главы, можно применить к двойным смесям. Изобарная фазовая диаграмма в этом случае имеет вид, схематически изображенный на рис. 22.3.

---

[1] Ван Лаар [48], стр. 297—298.
[2] V. Mathot. Bull. Soc. Chim. Belg., **59**, 137 (1950).

Кривые T_1^0E и T_2^0E определяются соответственно уравнениями

$$\left.\begin{aligned} -\ln(1-x_2^{ж})\gamma_1^{ж} &= \frac{\Delta_f h_1^0}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_1^0}\right); \\ -\ln x_2^{ж}\gamma_2^{ж} &= \frac{\Delta_f h_2^0}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_2^0}\right). \end{aligned}\right\} \qquad (22.19)$$

В эвтектической точке раствор равновесно сосуществует с кристаллами 1 и 2, и оба уравнения (22.19) удовлетворяются одновременно. В частности, если раствор идеален, эвтектическая точка определяется совместным решением двух уравнений

$$\left.\begin{aligned} -\ln\{1-(x_2)_e\} &= \frac{\Delta_f h_1^0}{R}\left(\frac{1}{T_e}-\frac{1}{T_1^0}\right); \\ -\ln(x_2)_e &= \frac{\Delta_f h_2^0}{R}\left(\frac{1}{T_e}-\frac{1}{T_2^0}\right). \end{aligned}\right\} \qquad (22.19')$$

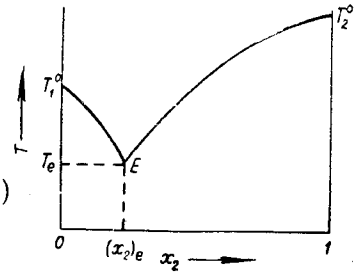


Рис. 22.3.

В качестве примера на рис. 22.4 изображены кривые замерзания смесей *о*- и *п*-хлорнитробензола [1]. Штрихами изображены линии, рассчитанные по уравнению (22.5′); в большей своей части они хорошо согласуются с опытом.

Рассмотрим теперь случай, когда энтропии плавления обоих компонентов приблизительно одинаковы. Пусть

$$\frac{\Delta_f h_1^0}{RT_1^0} \approx \frac{\Delta_f h_2^0}{RT_2^0} = \alpha. \qquad (22.20)$$

Тогда уравнения (22.19′) приобретают вид

$$\left.\begin{aligned} \ln\{1-(x_2)_e\} &= \alpha\left(\frac{T_e-T_1^0}{T_e}\right); \\ \ln(x_2)_e &= \alpha\left(\frac{T_e-T_2^0}{T_e}\right). \end{aligned}\right\} \qquad (22.21)$$

Ясно, что если

$$T_2^0 = T_1^0, \text{ то } (x_2)_e = 1-(x_2)_e = 0{,}5.$$

---

[1] A. F. Holleman. Rec. trav. chim., 19, 101 (1900); G. T. Kohman. J. Phys. Chem. 25, 1048 (1925); ср. Тиммерманс [45], стр. 54.

Таким образом, чтобы получить наиболее легкоплавкую смесь двух соединений, обладающих близкими температурами плавления, необходимо смешать их в эквимолярном соотношении. В то же время, если разница между температурами плавления компонентов велика, эвтектическая точка может почти совпадать с точкой плавления легкоплавкого компонента. В качестве примера на рис. 22.5 приведены результаты измерений Марешаля для системы нафталин — 1,8-дифенилоктатетраен; эвтектический состав в этой системе соответствует приблизительно 98 мольным процентам нафталина.

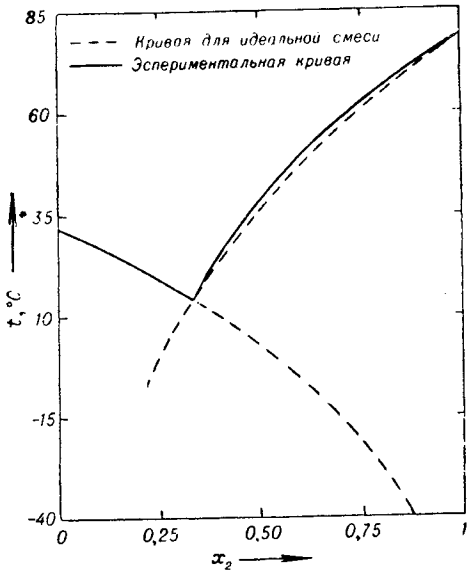


Рис. 22.4. Кривые замерзания в системе *о*-хлорнитробензол — *п*-хлорнитробензол

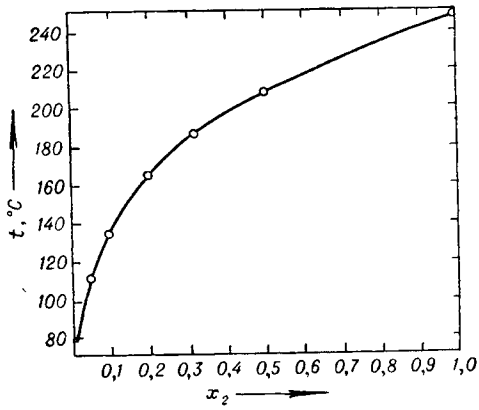


Рис. 22.5. Кривые замерзания в системе нафталин—1,8-дифенилоктатетраен [J. Marechal, Thesis (Brussels, 1951).

§ 5. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ЭВТЕКТИЧЕСКУЮ ТОЧКУ

Влияние давления на положение эвтектической точки можно исследовать, рассмотрев дифференциальные уравнения, которым подчиняется *эвтектическая линия* — линия, во всех точках которой сродство процесса переноса каждого из компонентов из твердого тела в раствор равно нулю. Сродство определяется уравнением (18.19), которое можно применить отдельно к каждому из двух компонентов:

$$\left.\begin{aligned} -\frac{\Delta_т^{ж} h_1^0}{T}\delta T + \Delta_т^{ж} v_1^0 \delta p + \mathbf{R}T\delta \ln x_1^{ж}\gamma_1^{ж} = 0; \\ -\frac{\Delta_т^{ж} h_2^0}{T}\delta T + \Delta_т^{ж} v_2^0 \delta p + \mathbf{R}T\delta \ln x_2^{ж}\gamma_2^{ж} = 0, \end{aligned}\right\} \qquad (22.22)$$

где $\Delta_т^{ж} h^0$ и $\Delta_т^{ж} v^0$ — стандартные изменения энтальпии и объема при переносе данного чистого компонента из твердого тела в жидкость, равные

соответственно скрытой теплоте плавления и изменению объема при плавлении.

Заменяя изменения коэффициентов активности их значениями, определяемыми (7.68) и (7.69), получим

$$\delta \ln x_1\gamma_1 = \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T}\right)_{p, x_2} \delta T + \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial p}\right)_{T, x_2} \delta p + \left(\frac{\partial \ln x_1\gamma_1}{\partial x_2}\right)_{T, p} \delta x_2 =$$

$$= -\frac{(h_1 - h_1^0)}{\mathbf{R}T^2}\delta T + \frac{(v_1 - v_1^0)}{\mathbf{R}T}\delta p + \left(\frac{\partial \ln x_1\gamma_1}{\partial x_2}\right)_{T, p} \delta x_2. \quad (22.23)$$

Необходимо отличать изменения энтальпии и объема, соответствующие переходу компонента из твердого тела в раствор, от стандартных изменений этих величин. Так как

$$\left.\begin{aligned} \Delta_{\text{т}}^{\text{ж}} h_1 &= h_1^{\text{ж}} - h_1^{\text{т}}; \quad & \Delta_{\text{т}}^{\text{ж}} h_1^0 &= h_1^{0,} - h_1^{\text{т}}; \\ \Delta_{\text{т}}^{\text{ж}} v_1 &= v_1^{\text{ж}} - v_1^{\text{т}}; \quad & \Delta_{\text{т}}^{\text{ж}} v_1^0 &= v_1^{0,\text{ж}} - v_1^{\text{т}}, \end{aligned}\right\} \quad (22.23')$$

то

$$\Delta_{\text{т}}^{\text{ж}} h_1 - \Delta_{\text{т}}^{\text{ж}} h_1^0 = h_1^{\text{ж}} - h_1^{0,\text{ж}},$$

$$\Delta_{\text{т}}^{\text{ж}} v_1 - \Delta_{\text{т}}^{\text{ж}} v_1^0 = v_1^{\text{ж}} - v_1^{0,\text{ж}}.$$

Записав аналогичные уравнения для второго компонента, уравнениям (22.22) можно придать вид

$$\left.\begin{aligned} -\frac{\Delta_{\text{т}}^{\text{ж}} h_1}{T}\delta T + \Delta_{\text{т}}^{\text{ж}} v_1 \delta p + \mathbf{R}T\left(\frac{\partial \ln x_1\gamma_1}{\partial x_2}\right)_{T, p} \delta x_2 = 0; \\ -\frac{\Delta_{\text{т}}^{\text{ж}} h_2}{T}\delta T + \Delta_{\text{т}}^{\text{ж}} v_2 \delta p + \mathbf{R}T\left(\frac{\partial \ln x_2\gamma_2}{\partial x_2}\right)_{T, p} \delta x_2 = 0; \end{aligned}\right\} \quad (22.24)$$

При постоянных T и p в соответствии с уравнением Гиббса — Дюгема

$$x_1 \frac{\partial \ln x_1\gamma_1}{\partial x_2} + x_2 \frac{\partial \ln x_2\gamma_2}{\partial x_2} = 0. \quad (22.24')$$

Исключая из уравнений (22.24) сначала δx_2 и затем δT, найдем, что вдоль эвтектической линии

$$\left(\frac{\delta T}{\delta p}\right)_e = -T \cdot \frac{x_1\Delta_{\text{т}}^{\text{ж}} v_1 + x_2\Delta_{\text{т}}^{\text{ж}} v_2}{x_1\Delta_{\text{т}}^{\text{ж}} h_1 + x_2\Delta_{\text{т}}^{\text{ж}} h_2}; \quad (22.25)$$

$$\left(\frac{\delta x_2}{\delta p}\right)_e = -x_1 \frac{\Delta_{\text{т}}^{\text{ж}} h_1 \Delta_{\text{т}}^{\text{ж}} v_2 - \Delta_{\text{т}}^{\text{ж}} h_2 \Delta_{\text{т}}^{\text{ж}} v_1}{\mathbf{R}T \dfrac{\partial \ln x_2\gamma_2}{\partial x_2}(x_1\Delta_{\text{т}} h_1 + x_2\Delta_{\text{т}} h_2)}. \quad (22.26)$$

Эти уравнения получены ван Лааром [1]. Величины, входящие в правые части (22.25) и (22.26), относятся к эвтектической линии. Уравнение (22.25) аналогично уравнению Клаузиуса — Клапейрона (14.4).

Из (22.26) легко найти знак производной $(\delta x_2 / \delta p)_e$. Придадим уравнению вид

$$\left(\frac{\delta x_2}{\delta p}\right)_e = \frac{x_1 \Delta_т^{ж} h_1 \Delta_т h_2}{RT \dfrac{\partial \ln x_2\gamma_2}{\partial x_2}(x_1 \Delta_т^{ж} h_1 + x_2 \Delta_т^{ж} h_2)} \left(\frac{\Delta_т^{ж} v_1}{\Delta_т^{ж} h_1} - \frac{\Delta_т v_2}{\Delta_т^{ж} h_2}\right). \qquad (22.27)$$

Знак этого выражения определяется знаком

$$\frac{\Delta_т^{ж} v_1}{\Delta_т^{ж} h_1} - \frac{\Delta_т^{ж} v_2}{\Delta_т^{ж} h_2}, \qquad (22.28)$$

так как скрытые теплоты $\Delta_т^{ж} h_i$ всегда положительны, а условие устойчивости $(\partial \mu_2 / \partial x_2) > 0$ означает, что $(\partial \ln x_2\gamma_2 / \partial x_2) > 0$ (ср. (15.83)).

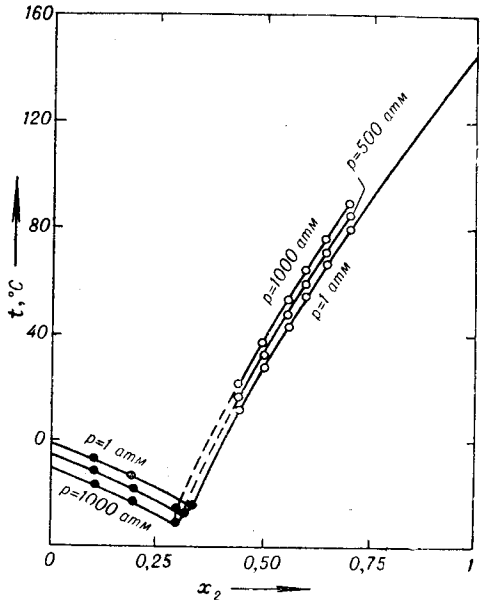


Рис. 22.6. Влияние давления на кривые замерзания водных растворов солянокислого гидроксиламина.

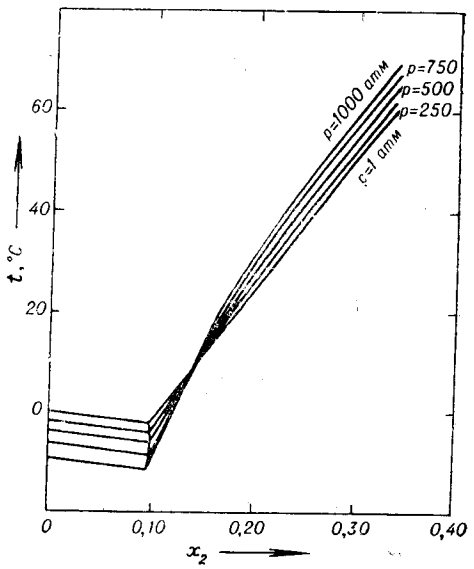


Рис. 22.7. Влияние давления на кривые замерзания водных растворов перхлората аммония.

В водных растворах (вода — компонент 1) обычно $v_1^{т} > v_1^{ж}$, и величина $\Delta_т^{ж} v_1$ отрицательна. Если, как это часто бывает, растворенное вещество таково, что $\Delta_т^{ж} v_2$ положительна, то $(\delta x_2 / \delta p)_e < 0$. Таким образом, при бо́льшем давлении эвтектической точке отвечает меньшая концентрация компонента 2.

Две типичные диаграммы для водных растворов приведены на рис. 22.6 и 22.7, на которых представлено влияние давления на эвтектические точки в системах вода — солянокислый гидроксиламин и вода — перхлорат аммония [2]. Диаграммы, подобные рис. 22.6, встречаются намного чаще диаграмм, соответствующих рис. 22.7.

[1] J. J. van Laar. Lehrbuch math. Chemie (Leipzig, 1901), стр. 179.

[2] M. P. Mathieu, Thesis (Brussels, 1948—1949); Bull. Soc. Chim. Belg., 58, 112 (1949).

§ 6. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА РАСТВОРИМОСТЬ

Результаты предыдущего параграфа можно применить и при обсуждении влияния давления на растворимость, т. е. в условиях, отличных от отвечающих эвтектической точке. В этом случае кристаллы 2 находятся в равновесии с раствором, содержащим 1 и 2. Поэтому нам необходимо рассмотреть только второе из уравнений (22.24). В изотермических условиях

$$\left(\frac{\partial x_2}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta_т^{ж} v_2}{RT\left(\frac{\partial \ln x_2\gamma_2}{\partial x_2}\right)_{T,\,p}}. \tag{22.29}$$

Как и ранее, знаменатель здесь всегда положителен в связи с условием устойчивости, и знак производной определяется знаком

$$-\Delta_т^{ж} v_2 = v_2^{т} - v_2^{ж}. \tag{22.30}$$

Эту разность можно рассматривать как сумму

$$v_2^{т} - v_2^{0,\,ж}, \tag{22.31}$$

где $v_2^{0,ж}$ — мольный объем чистой жидкости 2, и

$$v_2^{0,\,ж} - v_2^{ж}, \tag{22.32}$$

что соответствует переносу этого компонента из чистой жидкости в раствор. Слагаемое (22.31) обычно отрицательно. В идеальном растворе (22.32) равно нулю, и (22.29) имеет тот же знак, что и (22.31), т. е. обычно отрицательно. В неидеальных растворах (22.32) может быть как положительным, так и отрицательным, и поведение системы определяется относительной величиной (22.31) и (22.32).

В связи с рассматриваемым вопросом особый интерес представляет поведение сильных электролитов [1]. Расширение при плавлении здесь сопровождается сжатием при смешении, и в некоторых случаях может оказаться, что

$$\left(\frac{\partial x_2}{\partial p}\right)_T = 0. \tag{22.33}$$

Пример системы такого рода уже был приведен нами на рис. 22.7 — на этом рисунке имеется температура, при которой растворимость не зависит от давления.

[1] Относительно изучения удельных объемов электролитов под давлением см. особенно работы Адамса (L. H. Adams) и Гибсона; ср. R. E. Gibson, J. Amer. Chem. Soc., **59**, 1521 (1937) и более ранние работы. См. также Харнед и Оуэн [27], стр. 262.

ГЛАВА XXIII

РАВНОВЕСИЕ РАСТВОР — КРИСТАЛЛ. СМЕШАННЫЕ КРИСТАЛЛЫ И СОЕДИНЕНИЯ ПРИСОЕДИНЕНИЯ

В предыдущей главе мы обсудили только один частный тип диаграмм плавкости — диаграммы с эвтектикой. Рассмотрим теперь другие типы этих диаграмм.

§ 1. НЕПРЕРЫВНЫЙ РЯД СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ

Простейшим является случай, когда в двойной системе образуется непрерывный ряд смешанных кристаллов. Рассмотрение этого случая проводится точно так же, как это было проделано в гл. XVIII, § 5 и в гл. XXI, § 10 для полностью смешивающихся жидкостей. Кривой конденсации теперь соответствует кривая ликвидуса, кривой кипения — кривая солидуса.

Уравнения кривых ликвидуса и солидуса имеют поэтому вид (ср. (21.66) и (21.67))

$$x_2^{\text{ж}} = \frac{e^{\lambda_1}\gamma_1^{\text{ж}}\gamma_2^{\text{т}} - \gamma_2^{\text{т}}\gamma_1^{\text{т}}}{e^{\lambda_1}\gamma_1^{\text{ж}}\gamma_2^{\text{т}} - e^{-\lambda_2}\gamma_2^{\text{ж}}\gamma_1^{\text{т}}}; \tag{23.1}$$

$$x_2^{\text{т}} = \frac{e^{\lambda_1}\gamma_1^{\text{ж}}\gamma_2^{\text{ж}} - \gamma_2^{\text{ж}}\gamma_1^{\text{т}}}{e^{\lambda_1+\lambda_2}\gamma_1^{\text{ж}}\gamma_2^{\text{т}} - \gamma_2^{\text{ж}}\gamma_1^{\text{т}}}. \tag{23.2}$$

Для идеальных систем эти уравнения сводятся к уравнениям ван Лаара (18.33) и (18.34)

$$x_2^{\text{ж}} = \frac{e^{\lambda_1} - 1}{e^{\lambda_1} - e^{-\lambda_2}}; \qquad x_2^{\text{т}} = \frac{e^{\lambda_2} - 1}{e^{\lambda_1+\lambda_2} - 1}. \tag{23.3}$$

Лишь в немногих системах, компоненты которых весьма близки по своей природе, кривые ликвидуса и солидуса определяются простыми уравнениями (23.3). В качестве примеров можно упомянуть системы хлорбензол — бромбензол, серебро — золото, медь — никель и некоторые пары оптических изомеров.

Данные для системы медь — никель [1] изображены на рис. 23.1. В этой системе теоретические и экспериментальные кривые хорошо согласуются друг с другом, что свидетельствует о том, что система является почти идеальной.

[1] H. Seltz. J. Amer. Chem. Soc., **56**, 307 (1934).

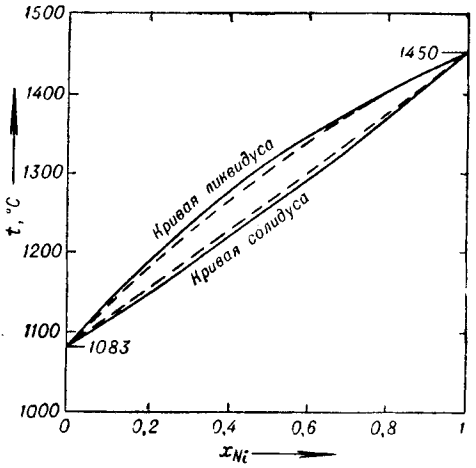


Рис. 23.1. Фазовая диаграмма системы Cu — Ni: ——наблюдаемые кривые, - - - - - - - - идеальные кривые.

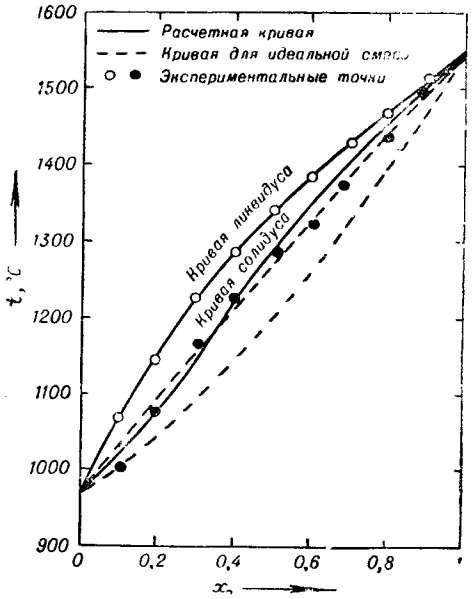


Рис. 23.2. Фазовая диаграмма системы Ag (1) — Pd (2).

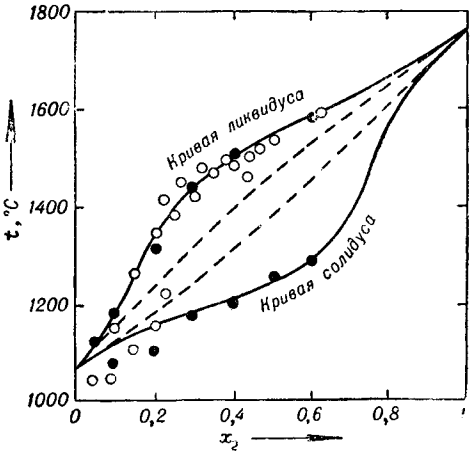


Рис. 23.3. Фазовая диаграмма системы Au (1)—Pt (2): ●— экспериментальные точки (F. Doerinckel. Z. anorg. Chem., **54**, 345 (1907); ○— экспериментальные точки (А. Т. Григорьев, Z. anorg. Chem., **178**, 97 (1929)); —— расчетные кривые; ---- идеальные кривые.

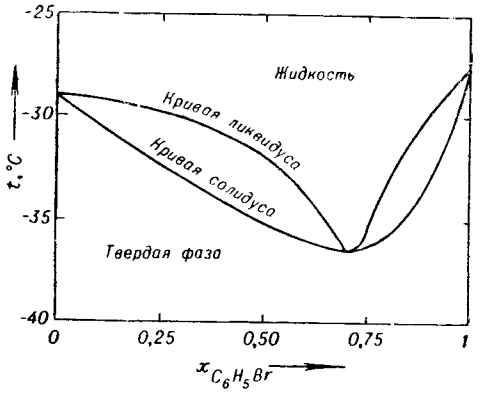


Рис. 23.4. Фазовая диаграмма системы йодбензол — бромбензол при $\frac{1}{3}$ атмосферном давлении (Тиммерманс [45], стр. 88).

Особенно простым является случай, когда температуры плавления и скрытые теплоты плавления обоих компонентов почти одинаковы. Обозначив эти общие для обоих компонентов значения через T_0 и $\Delta_f h$, получим (ср. (18.31) и (18.32))

$$\lambda_1 = -\lambda_2 = \frac{\Delta_f h}{\mathbf{R}}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right). \tag{23.4}$$

При этих условиях решением (23.3) должно быть

$$x_2^{\text{ж}} = x_2^{\text{т}} \quad \text{и} \quad \lambda_1 = -\lambda_2 = 0. \tag{23.5}$$

Поэтому и

$$T = T_0. \tag{23.6}$$

Кривые ликвидуса и солидуса совпадают, вырождаясь в одну горизонтальную прямую. Упомянем два примера таких систем: *d*-камфроксим — *l*-камфроксим, изученную Адриани [1] и дихлорэтилацетат — хлорбромэтилацетат [2].

Для системы, фазы которой неидеальны, но могут рассматриваться как регулярные растворы, кривые ликвидуса и солидуса можно рассчитать по (23.1) и (23.2), используя для коэффициентов активности уравнение (21.52′). Расчеты такого рода для ряда систем были проведены Скетчардом и Хэмером [3]; их результаты для систем серебро — палладий и золото — платина изображены на рис. 23.2 и 23.3. Согласие рассчитанных и фактически наблюдаемых кривых является вполне удовлетворительным.

Наконец, на рис. 23.4 приведен пример системы, в которой образуется непрерывный ряд смешанных кристаллов, но отклонения от идеальности имеют такой характер, что кривые ликвидуса и солидуса проходят через минимум. В соответствии с теоремой Гиббса — Коновалова в этой точке кривые ликвидуса и солидуса касаются друг друга (ср. гл. XVIII, § 6).

§ 2. ПЕРЕХОД ОТ СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ К СИСТЕМАМ С СОЕДИНЕНИЯМИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ И ЭВТЕКТИЧЕСКИМИ ТОЧКАМИ

Если отклонения от идеальности в твердом растворе становятся большими, в некоторой области концентраций раствор может оказаться неустойчивым (ср. гл. XVI, § 10). Тогда мы имеем дело с явлением *огра-*

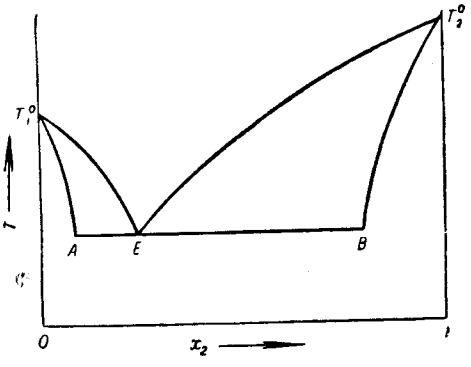


Рис. 23.5. Диаграмма плавкости системы с областью несмешиваемости в твердом состоянии.

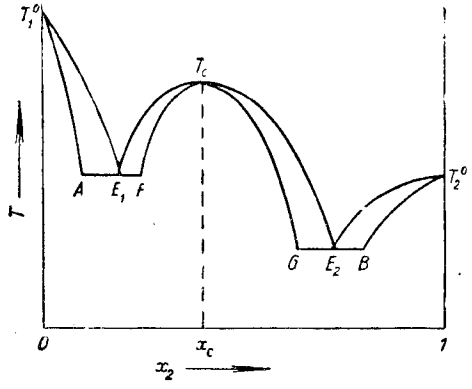


Рис. 23.6. Диаграмма плавкости системы с двумя областями несмешиваемости в твердом состоянии.

[1] J. H. Adriani. Z. physik. Chem., **33**, 453 (1899); ср. Тиммерманс [45], стр. 28.
[2] Тиммерманс [45], стр. 82.
[3] G. Scatchard, W. J. Hamer. J. Amer. Chem. Soc., **57**, 1810 (1935).

ниченной растворимости в твердом состоянии. Так, в точке E на рис. 23.5 в равновесии находятся две твердые фазы и одна жидкая (ср. с рис. 21.16).

Рассмотрим сначала случай, когда имеется только одна область несмешиваемости. По мере того, как эта область распространяется на все бо́льший и бо́льший интервал концентрации, ее границы все ближе подходят к $x_2 = 0$ и $x_2 = 1$, и в пределе два компонента системы можно рассматривать как полностью несмешивающиеся в твердом состоянии. Кривые солидуса T_1^0A и T_2^0B на рис. 23.5 при этом совпадают с вертикальными осями при $x_2 = 0$ и $x_2 = 1$, и мы приходим к условиям, уже рассматривавшимся в предыдущем параграфе (см. рис. 22.3).

Теперь можно перейти к случаю более чем одной области несмешиваемости, как это изображено на рис 23.6. При расширении зон несмешиваемости T_1^0A приближается к оси T_1^0O, ветви T_cF и T_cG сближаются и стремятся совпасть с T_cx_c, а кривая T_2^0B приближается к T_2^01. Если в предельном случае зоны смешиваемости сократились до участков, непосредственно примыкающих к точкам $x_2 = 0$, $x_2 = 1$ и $x_2 = x_c$, то говорят, что два компонента образовали *соединение присоединения* состава x_c (ср. гл. XVI, § 10). В этом случае, как и в простых эвтектических системах, нужно рассматривать лишь кривые ликвидуса, так как различные кривые, образующие солидус, здесь выродились в вертикальные прямые.

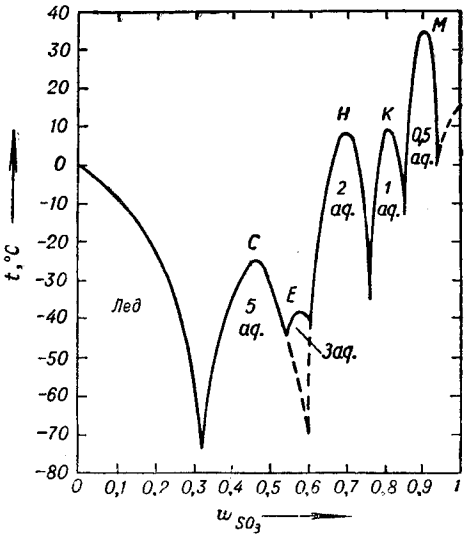


Рис. 23.7. Диаграмма плавкости системы SO_3 — H_2O (ср. Эйкен [17], стр. 246; ср. также C. K. Ingold и др. J. Chem. Soc., 1950, 2473).

В качестве примера на рис. 23.7 приведена кривая ликвидуса для системы вода — серный ангидрид. В системе образуются соединения присоединения состава: $SO_3 \cdot 5H_2O$, $SO_3 \cdot 3H_2O$, $SO_3 \cdot 2H_2O$, $SO_3 \cdot H_2O$ ($= H_2SO_4$), $SO_3 \cdot \frac{1}{2} H_2O$. На диаграмме им соответствуют точки C, E, H, K, M.

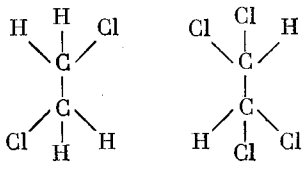
Интересным примером являются также так называемые *рацемоиды*, исследованные Тиммермансом[1]. Как правило, смеси однозамещенных и многозамещенных углеводородов почти идеальны и образуют простые эвтектические системы. Таким поведением обладают, например, следующие смеси:

хлорэтан — 1,2-дихлорэтан,
1,1,2-трихлорэтан — 1,2-дихлорэтан,
1,1,2-трихлорэтан — 1,1,2,2-тетрахлорэтан,
пентахлорэтан — 1,1,2,2-тетрахлорэтан.

В противоположность этому, в смеси симметричного дихлорпроизводного и симметричного тетрахлорпроизводного образуются соединения присоединения, содержащие по одной молекуле каждого из веществ. Это мож-

[1] Тиммерманс [45], стр. 76.

но понять, если допустить, что в кристалле соединения молекулы расположены в транс-форме:



В этих формулах два атома водорода в тетрахлорпроизводном занимают те же самые положения, что и атомы хлора в дихлорпроизводном. Тиммерманс показал, что многие пары соединений, обладающих такой дополнительной друг к другу структурой, склонны к образованию эквимолекулярных комплексов, так же как оптические изомеры склонны к образованию рацемических соединений. В связи с этой аналогией Тиммерманс назвал соединения такого типа *рацемоидами.*

§ 3. ДИСТЕКТИЧЕСКИЕ ИЛИ БЕЗРАЗЛИЧНЫЕ ТОЧКИ

Рассмотрим соединение присоединения, образованное ν_1 молекулами компонента 1 и ν_2 молекулами компонента 2. Сродство процесса диссоциации этого твердого соединения (c) на компоненты 1 и 2, находящиеся в жидком состоянии, определяется соотношением

$$\mathbf{A} = \mu_c^{\text{т}} - \nu_1\mu_1^{\text{ж}} - \nu_2\mu_2^{\text{ж}}. \qquad (23.7)$$

Пусть T, p и $x_2^{\text{ж}}$ являются независимыми переменными, определяющими состояние системы. Сравним два состояния системы, в которых эти переменные имеют следующие значения:

состояние I

$$T \quad p \quad x_2^{\text{ж}};$$

состояние II

$$T + \delta T \quad p \quad x_2^{\text{ж}} + \delta x_2^{\text{ж}}.$$

Сродство процесса диссоциации равно $\mathbf{A}$ в первом состоянии и $\mathbf{A} + \delta\mathbf{A}$ во втором. Величина $\delta\mathbf{A}$ определяется уравнением (см. (4.60))

$$\delta\mathbf{A} = \frac{\mathbf{A} + h_{T,\,p}}{T}\delta T + \left(\frac{\partial\mathbf{A}}{\partial x_2^{\text{ж}}}\right)_{T,\,p}\delta x_2^{\text{ж}}, \qquad (23.8)$$

где $h_{T,\,p}$ — теплота диссоциации соединения присоединения.

Сочетая с (23.7) уравнение Гиббса — Дюгема в форме (6.45), получим

$$\frac{\partial\mathbf{A}}{\partial x_2^{\text{ж}}} = -\nu_1\frac{\partial\mu_1^{\text{ж}}}{\partial x_2^{\text{ж}}} - \nu_2\frac{\partial\mu_2^{\text{ж}}}{\partial x_2^{\text{ж}}} = \nu_1\left(\frac{x_2^{\text{ж}}}{x_1^{\text{ж}}} - \frac{\nu_2}{\nu_1}\right)\frac{\partial\mu_2^{\text{ж}}}{\partial x_2^{\text{ж}}}. \qquad (23.9)$$

Отношение ν_2/ν_1 можно рассматривать как отношение мольных долей в жидкости, состав которой совпадает с составом соединения присоединения.

Найдем теперь условия, при которых и состояние I и состояние II являются равновесными; исходным условием, естественно, является

$$\mathbf{A} = \delta\mathbf{A} = 0.$$

Уравнения (23.8) и (23.9) позволяют записать это условие в виде

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_2^{\text{ж}}}\right)_p = -\frac{\nu_1 T\left(\dfrac{x_2^{\text{ж}}}{x_1^{\text{ж}}} - \dfrac{\nu_2}{\nu_1}\right)\dfrac{\partial \mu_2^{\text{ж}}}{\partial x_2^{\text{ж}}}}{h_{T,\,p}}. \tag{23.10}$$

Прежде всего нужно отметить, что если жидкость имеет тот же самый состав, что и находящееся с нею в равновесии соединение присоединения, т. е.

$$\frac{x_2^{\text{ж}}}{x_1^{\text{ж}}} = \frac{\nu_2}{\nu_1}, \tag{23.11}$$

то

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_2^{\text{ж}}}\right)_p = 0, \tag{23.12}$$

т. е. на кривой замерзания температура проходит через экстремум.

Если ограничиться рассмотрением устойчивых состояний, для которых (см. (15.83))

$$\frac{\partial \mu_2^{\text{ж}}}{\partial x_2^{\text{ж}}} > 0, \tag{23.13}$$

то легко показать, что экстремум является максимумом. Во всех известных до сих пор случаях

$$h_{T,p} > 0$$

и в соответствии с (23.10)

$$\frac{\partial T}{\partial x_2^{\text{ж}}} > 0 \quad \text{при} \quad \frac{x_2^{\text{ж}}}{x_1^{\text{ж}}} < \frac{\nu_2}{\nu_1} \tag{23.14}$$

и

$$\frac{\partial T}{\partial x_2^{\text{ж}}} < 0 \quad \text{при} \quad \frac{x_2^{\text{ж}}}{x_1^{\text{ж}}} > \frac{\nu_2}{\nu_1}. \tag{23.15}$$

Точка максимума называется *дистектической* или *безразличной* точкой. Обоснование последнего наименования, введенного Дюгемом, будет приведено в гл. XXIX.

Рассмотренный случай иллюстрируется рис. 23.7, на котором изображены максимумы на кривых сосуществования фаз в системе $SO_3 - H_2O$.

§ 4. КРИВАЯ РАСТВОРИМОСТИ СОЕДИНЕНИЯ ПРИСОЕДИНЕНИЯ, ЕСЛИ РАСТВОР ИДЕАЛЕН

Будем считать раствор идеальным и возвратимся к уравнению (23.10). Как известно, в идеальном растворе (см. (20.1))

$$\left(\frac{\partial \mu_2^{\text{ж}}}{\partial x_2^{\text{ж}}}\right) = \frac{\mathbf{R}T}{x_2^{\text{ж}}}. \tag{23.16}$$

Подставляя это выражение в (23.10) и вводя скрытую теплоту плавления (т. е. диссоциации) соединения присоединения $\Delta_f h^0$, получим

$$\frac{\Delta_f h^0}{\mathbf{R}T^2}\delta T = \left(\frac{\nu_2}{x_2} - \frac{\nu_1}{1-x_2}\right)\delta x_2. \qquad (23.17)$$

Это уравнение можно проинтегрировать от безразличной точки, в которой x_2 и T равны $x_c^{ж}$ и T_c, до точки с координатами $x_2^{ж}$ и T. Считая теплоту плавления в этом интервале температур постоянной, получим

$$\frac{\Delta_f h^0}{\mathbf{R}}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_c}\right) = -\ln (x_2^{ж})^{\nu_2}(1-x_2^{ж})^{\nu_1} + \ln (x_c)^{\nu_2}(1-x_c)^{\nu_1}. \qquad (23.18)$$

Если соединение присоединения содержит по одной молекуле каждого из компонентов, уравнение упрощается:

$$\frac{\Delta_f h^0}{\mathbf{R}}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_c}\right) = -\ln x_2^{ж}(1-x_2^{ж}) + \ln 0{,}25. \qquad (23.19)$$

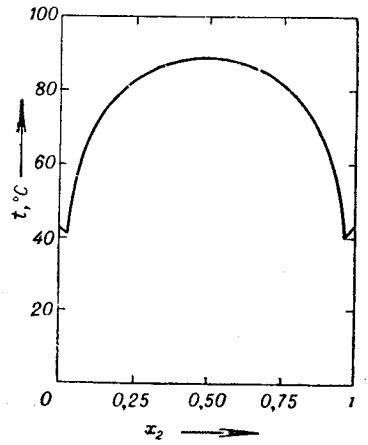


Рис. 23.8. Диаграмма плавкости системы *d*-диметилтартрат — *l*-диметилтартрат (Тиммерманс [45], стр. 29).

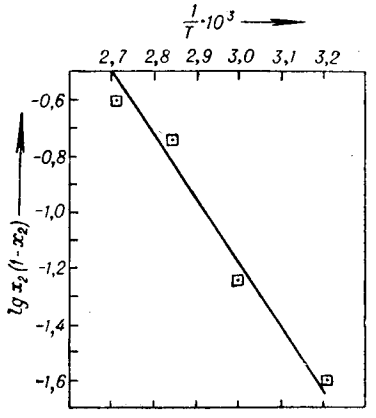


Рис. 23.9. Проверка уравнения (23.20).

Кривая точек замерзания имеет в этом случае простую форму

$$\frac{1}{T} = -\frac{\mathbf{R}}{\Delta_f h^0}\ln x_2^{ж}(1-x_2^{ж}) + \text{const}. \qquad (23.20)$$

Пример. *Кристаллизация смеси оптических изомеров — образование рацемического соединения.*

На рис. 23.8 изображена кривая точек замерзания в системе *d*-диметилтартрат — *l*-диметилтартрат, максимум которой соответствует точке плавления рацемического соединения. Для проверки уравнения (23.20) на рис. 23.9 $\lg x_2(1-x_2)$ отложен в зависимости от $1/T$. Наклон получающейся при этом прямой определяет скрытую теплоту плавления соединения, равную приблизительно 10500 *кал/моль*.

§ 5. КРИВАЯ РАСТВОРИМОСТИ СОЕДИНЕНИЯ ПРИСОЕДИНЕНИЯ, ЕСЛИ РАСТВОР НЕИДЕАЛЕН

Для неидеального раствора вместо (23.16) следует записать:

$$\left(\frac{\partial \mu_2^{ж}}{\partial x_2^{ж}}\right)_{T,\,p} = \frac{RT}{x_2} + RT\left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2}\right)_{T,\,p} \tag{23.21}$$

и в соответствии с (7.76)

$$h_{T,\,p} = h^0_{T,\,p} + RT^2\left(\nu_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T} + \nu_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial T}\right). \tag{23.22}$$

В качестве конкретного примера рассмотрим регулярный раствор, для которого

$$RT \ln \gamma_1 = \alpha x_2^2;$$

$$RT \ln \gamma_2 = \alpha x_1^2.$$

В этом случае уравнения (23.21) и (23.22) принимают вид

$$\left(\frac{\partial \mu_2^{ж}}{\partial x_2^{ж}}\right)_{T,\,p} = \frac{RT}{x_2} - 2\alpha(1 - x_2); \tag{23.23}$$

$$h_{T,\,p} = h^0_{T,\,p} - \alpha(\nu_1 x_2^2 + \nu_2 x_1^2). \tag{23.24}$$

Обычно вторым членом в правой части (23.24) можно пренебречь, но в (23.23) оба члена по порядку величины сравнимы между собой.

Приближенной формой (23.10) в обсуждаемом случае является

$$\frac{\delta T}{\delta x_2} = \frac{\nu_1 T\left(\dfrac{x_2}{x_1} - \dfrac{\nu_2}{\nu_1}\right)\left[\dfrac{RT}{x_2} - 2\alpha(1 - x_2)\right]}{\Delta_f h^0}, \tag{23.25}$$

где $\Delta_f h^0$ — как и ранее, скрытая теплота плавления соединения присоединения, всегда являющаяся положительной величиной, поскольку разложение (плавление) соединения является эндотермическим процессом.

Здесь необходимо рассмотреть два случая, соответствующие положительным и отрицательным отклонениям от закона Рауля.

Пусть $\alpha < 0$, что соответствует коэффициентам активности, меньшим единицы, и отрицательным отклонениям от закона Рауля (см. гл. XXI, § 3). Тогда из (23.25) следует, что

$$\frac{\delta T}{\delta x_2} > \left(\frac{\delta T}{\delta x_2}\right)^{id} \tag{23.26}$$

при

$$\left(\frac{x_2^{ж}}{x_1^{ж}} - \frac{\nu_2}{\nu_1}\right) < 0.$$

Здесь, как и обычно, верхний индекс id относится к поведению идеальной системы. Таким образом, если приближаться к безразличной точке с левой стороны (со стороны меньших значений x_2), кривая поднимается более круто, чем в случае идеальной системы.

Аналогично при

$$\left(\frac{x_2^{ж}}{x_1^{ж}} - \frac{\nu_2}{\nu_1}\right) > 0$$

кривая замерзания падает круче, чем в идеальной системе.

Поэтому, если раствор характеризуется отрицательными отклонениями от закона Рауля, максимум в безразличной точке является более резким, чем в идеальном растворе. Максимум может даже стать настолько резким, что практически он будет напоминать скорее точку излома. Это имеет место в системе йод — метилпиридин [1].

Перейдем теперь к случаю $\alpha > 0$, когда коэффициенты активности превышают единицу и отклонения от закона Рауля являются положительными. Легко показать, что в этом случае максимум в безразличной точке становится более плоским, чем в идеальном растворе. Если α положительна и достаточно велика, может возникнуть область несмешиваемости (см. гл. XVI, § 9). Фазовая диаграмма при этом приобретает вид, изображенный на рис. 23.10, который соответствует системе с нижней критической температурой смешения.

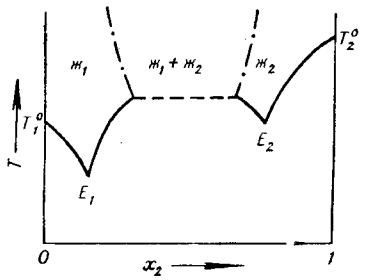


Рис. 23.10. Диаграмма плавкости частично смешивающихся жидкостей с нижней критической температурой смешения.

Примером системы такого рода является система муравьиная кислота — триэтиламин [2]. Аналогичным поведением обладают некоторые интерметаллические соединения, например KZn_{12}, KPb_2, но жидкая фаза здесь характеризуется верхней критической температурой смешения [3].

§ 6. КОНГРУЭНТНОЕ И ИНКОНГРУЭНТНОЕ ПЛАВЛЕНИЕ

Рассмотрим, при постоянном давлении, кривые растворимости, отвечающие равновесию между раствором и твердыми соединениями A и B (рис. 23.11) и определяемые условиями $A_A = 0$ и $A_B = 0$. Соединениями A и B могут быть или чистые вещества, или соединения присоединения.

Эти две кривые пересекаются в точке E, разделяющей каждую кривую на две части, одна из которых соответствует устойчивому равновесию, другая — метастабильному. Выделение стабильных ветвей можно произвести методом, обсуждавшимся в гл. XV, § 7 при рассмотрении тройной точки.

Для того, чтобы равновесие между A и раствором было устойчивым, необходимо, чтобы твердое вещество B не могло образоваться самопроизвольно, т. е. в этой области сродство A_B процесса растворения B должно быть положительным. Таким образом, устойчивому равновесию будет соответствовать только та ветвь кривой $A_A = 0$, для которой $A_B > 0$. Аналогично, только та ветвь кривой $A_B = 0$, для которой одновременно и

[1] Тиммерманс [45], стр. 259.
[2] N. I. Joukowsky. Bull. Soc. Chim. Belg., 43, 397 (1934).
[3] Ср. Фогель [50].

$\mathbf{A}_A > 0$, будет соответствовать устойчивому равновесию между B и раствором. Поэтому необходимо выделить области, в которых $\mathbf{A}_A > 0$ и $\mathbf{A}_B > 0$.

При постоянном составе (см. (4.60))

$$\frac{\partial \mathbf{A}_A}{\partial T} = -\frac{\mathbf{A}_A + h_{T,p}}{T},$$

так что в непосредственной близости от линии $\mathbf{A}_A = 0$

$$\frac{\partial \mathbf{A}_A}{\partial T} = -\frac{h_{T,p}}{T}.$$

Так как $h_{T,p}$ положительна (поглощение тепла), то

$$\frac{\partial \mathbf{A}_A}{\partial T} > 0. \tag{23.27}$$

Поэтому $\mathbf{A}_A$ будет отрицательно в области, расположенной ниже кривой $\mathbf{A}_A = 0$ на рис. 23.11; аналогичное утверждение справедливо и по отношению к $\mathbf{A}_B$. Области, в которых $\mathbf{A}_A < 0$ и $\mathbf{A}_B < 0$, на рисунке заштрихованы. Часть кривой $\mathbf{A}_A = 0$, проникающая в область ниже точки E,

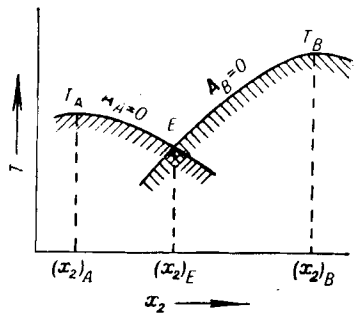


Рис. 23.11.

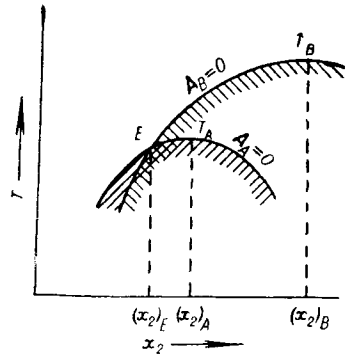


Рис. 23.12.

в которой $\mathbf{A}_B < 0$, соответствует метастабильному равновесию, и точно таким же образом часть кривой $\mathbf{A}_B = 0$, расположенная левее точки E, проникает в область, где $\mathbf{A}_A < 0$, и является, следовательно, метастабильной ветвью.

Рассмотрим наклоны кривых растворимости вблизи точки E. Из (23.10) — (23.15) следует, что если точка E лежит *между* составами $(x_2)_A$ и $(x_2)_B$, соответствующими соединениям A и B, то наклоны кривых имеют различные знаки. Этот случай изображен на рис. 23.11, точка E здесь является эвтектической точкой.

С другой стороны, если

$$(x_2)_E > (x_2)_A \quad \text{и} \quad (x_2)_E > (x_2)_B$$

или

$$(x_2)_E < (x_2)_A \quad \text{и} \quad (x_2)_E < (x_2)_B,$$

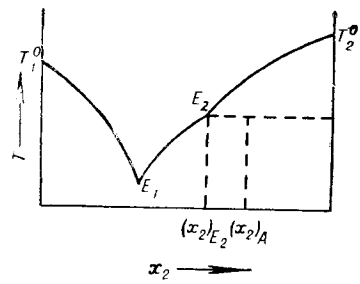


Рис. 23.13.

т. е. если E лежит *вне* интервала $(x_2)_A (x_2)_B$, то наклоны кривых растворимости в E имеют одинаковый знак. В этом случае, изображенном на рис. 23.12, E является точкой перехода, или перитектической точкой.

Основное различие между этими двумя случаями состоит в том, что в первом из них безразличная точка T_A расположена на *стабильной* ветви кривой $A_A = 0$, а во втором максимум попадает на *метастабильную* ветвь.

В системах первого типа соединение присоединения может находиться в состоянии устойчивого равновесия с раствором, имеющим совпадающий с ним состав. Плавление этого соединения приводит к образованию жидкости совпадающего с ним состава и называется *конгруэнтным* плавлением. Все ранее приводившиеся в этой главе примеры систем относятся к этому типу.

Совсем другие условия существуют в системах второго типа. На рис. 23.13 приведена типичная диаграмма плавкости системы такого рода, на которой изображены только стабильные ветви кривых равновесия. Кривая растворимости соединения A вырождается здесь в отрезок E_1E_2. При плавлении твердого соединения A образуется жидкость состава $(x_2)_{E_2}$ и кристаллы компонента 2. Такое плавление называют *инконгруэнтным*. Системы такого рода весьма распространены [1].

Промежуточный между конгруэнтным и инконгруэнтным плавлением случай возникает, когда точка пересечения двух кривых совпадает с безразличной точкой одной из них. Примером такой системы является система золото — сурьма, в которой образуется соединение Au_2Sb.

---

[1] См. Тиммерманс [45] (системы органических соединений) и Фогель [50] (металлические системы).

ГЛАВА XXIV

ИЗБЫТОЧНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

§ 1. ИЗБЫТОЧНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

В главе XX, § 3 на примере идеальных растворов мы уже ввели понятие о *термодинамических функциях смешения.* Определение этих функций легко распространяется и на неидеальные растворы. Полученные при этом результаты послужат основой для классификации неидеальных растворов, которая будет дана в § 5 этой главы.

Для изменения свободной энергии в изотермическом процессе смешения компонентов 1 и 2, приводящем к образованию неидеального раствора, вместо (20.11) нужно записать

$$g^M = \mathbf{R}Tx_1 \ln x_1\gamma_1 + \mathbf{R}Tx_2 \ln x_2\gamma_2. \tag{24.1}$$

В этой главе мы всегда будем нормировать коэффициенты активности по отношению к симметричной системе сравнения (см. гл. XXI, § 3).

Разность между термодинамической функцией смешения (обозначаемой верхним индексом M) для реального раствора и значением этой функции для идеального раствора при тех же T и p называется *избыточной термодинамической функцией* (и обозначается верхним индексом E). Эта величина представляет собой избыток (положительный или отрицательный) данного термодинамического свойства раствора над тем же свойством идеального раствора сравнения, составленного из тех же компонентов.

Таким образом,

$$g^E = g^M - g^{M,\,\mathrm{id}} = \mathbf{R}T(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2), \tag{24.2}$$

где g^E — *избыточная свободная энергия Гиббса.*

Используя общие термодинамические соотношения, легко получить формулы для вычисления других избыточных функций: энтропии, энтальпии, объема, энергии, теплоемкости и сжимаемости.

а. Избыточная энтропия (ср. (20.17)):

$$s^E = -\frac{\partial g^E}{\partial T};$$

$$s^E = -\mathbf{R}T\left(x_1\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T} + x_2\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial T}\right) - \mathbf{R}(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2). \tag{24.3}$$

б. Избыточная энтальпия (ср. (20.12)):

$$h^E = -T^2 \frac{\partial\left(\frac{g^E}{T}\right)}{\partial T};$$

$$h^E = -\mathbf{R}T^2\left(x_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T} + x_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial T}\right). \tag{24.4}$$

в. Избыточный объем (ср. (20.14)):

$$v^E = \frac{\partial g^E}{\partial p};$$

$$v^E = \mathbf{R}T\left(x_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial p} + x_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial p}\right). \tag{24.5}$$

г. Избыточная энергия (ср. (20.16)):

$$u^E = h^E - pv^E;$$

$$u^E = -\mathbf{R}T\left\{T\left(x \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T} + x_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial T}\right) + p\left(x_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial p} + x_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial p}\right)\right\}. \tag{24.6}$$

д. Избыточная теплоемкость (ср. (20.17)):

$$c_p{}^E = \frac{\partial h^E}{\partial T};$$

$$c_p{}^E = -2\mathbf{R}T\left(x_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T} + x_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial T}\right) -$$

$$-\mathbf{R}T^2\left(x_1 \frac{\partial^2 \ln \gamma_1}{\partial T^2} + x_2 \frac{\partial^2 \ln \gamma_2}{\partial T^2}\right). \tag{24.7}$$

е. Избыточная сжимаемость (ср. (12.1)):

$$\varkappa^E = -\frac{1}{v}\frac{\partial v^E}{\partial p};$$

$$\varkappa^E = -\frac{\mathbf{R}T}{v}\left(x_1 \frac{\partial^2 \ln \gamma_1}{\partial p^2} + x_2 \frac{\partial^2 \ln \gamma_2}{\partial p^2}\right). \tag{24.8}$$

Имея в виду табл. 7.2 и 7.1, отметим еще раз, что избыточная термодинамическая функция всегда является разностью между термодинамической функцией смешения для данной системы (см. табл. 7.2) и той же самой функцией для идеальной системы (см. табл. 7.1).

Избыточные термодинамические функции тесно связаны с экспериментально измеряемыми величинами:

g^E простым образом связана с давлением пара над раствором;

h^E есть теплота смешения при постоянном давлении, отнесенная к 1 молю раствора (ср. § 2 этой главы);

s^E определяется как [1]

$$s^E = \frac{h^E - g^E}{T}; \tag{24.9}$$

v^E — разность между средним мольным объемом раствора и суммой объемов соответствующих количеств чистых компонентов до смешения:

$$v^E = v - x_1 v_1^0 - x_2 v_2^0; \tag{24.10}$$

u^E определяется [2] как

$$h^E - pv^E;$$

c_p^E — разность между средней мольной теплоемкостью раствора и суммой теплоемкостей соответствующих количеств чистых компонентов до смешения

$$c_p^E = c_p - x_1 c_{p,1}^0 - x_2 c_{p,2}^0. \tag{24.11}$$

С чисто термодинамической точки зрения все свойства, характеризующие отклонение раствора от идеальности, можно было бы выразить через коэффициенты активности. На практике, однако, весьма трудно измерить производные второго и более высоких порядков, поэтому в настоящей главе мы рассмотрим лишь g^E, h^E, s^E и v^E, т. е. те свойства, которые можно выразить через коэффициенты активности и их первые производные по температуре и давлению.

Приведенные выше избыточные функции были отнесены к одному молю раствора. Для системы в целом можно написать

$$G^E = ng^E; \quad H^E = nh^E; \quad S^E = ns^E \text{ и т. д.}$$

Используя (20.58), нетрудно показать также, что

$$\frac{\partial G^E}{\partial T} = -S^E; \quad \frac{\partial G^E}{\partial n_i} = \mathbf{R}T \ln \gamma_i. \tag{24.12}$$

§ 2. ТЕПЛОТА СМЕШЕНИЯ

Теплотой смешения называют количество теплоты, поглощаемое системой при смешении n_1 молей компонента 1 и n_2 молей компонента 2 при постоянных температуре и давлении.

При постоянном давлении в соответствии с законом сохранения энергии (2.15)

$$dQ = dH.$$

Теплота смешения, следовательно, равна изменению энтальпии H^M, происходящему в результате смешения; H^M, по определению, является экстенсивной термодинамической величиной и имеет смысл *интегральной теплоты смешения*. Интегральная теплота смешения *на моль раствора* рав-

---

[1] Можно произвести также прямое определение s^E, основываясь на теореме Нернста (гл. IX) и на результатах измерения теплоемкостей и теплот растворения.

[2] Заметим, что слагаемым pv^E практически можно пренебречь. Так, например при $v^E \simeq 1$ *см*^{3} и $p = 760$ *мм рт. ст.* $pv^E \simeq 10^{-3}$ *л·атм* $\simeq 24 \cdot 10^{-3}$ *кал.*, в то время как h^E составляет по меньшей мере несколько калорий (ср. § 4). В дальнейшем различие между h^E и u^E не будет приниматься во внимание.

на избыточной энтальпии смешения, определение которой было дано в предыдущем параграфе:

$$\frac{H^M}{n} = h^E. \tag{24.13}$$

Действительно,

$$H^M = H - n_1 h_1^0 - n_2 h_2^0 = n_1(h_1 - h_1) - n_2(h_2 - h_2^0), \tag{24.13'}$$

где h_1^0 и h_2^0 — мольные энтальпии чистых веществ. Обращаясь к табл. 7.2, находим, что

$$h_i - h_i^0 = h_i^M = -\mathbf{R}T^2 \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}, \tag{24.14}$$

и тогда уравнение (24.13′) можно записать в виде

$$\frac{H^M}{n} = x_1 h_1^M + x_2 h_2^M. \tag{24.15}$$

h называют обычно просто теплотой смешения. В соответствии с принятым нами правилом знаков (см. определение dQ в гл. II) h^E считается положительной величиной, если при смешении тепло поглощается, и отрицательной, если смешение сопровождается выделением тепла.

Дифференцируя (24.13′) по n_1 и n_2 при постоянных T и p, получим:

$$\frac{\partial H^M}{\partial n_1} = h_1 - h_1^0 = h_1^M; \qquad \frac{\partial H^M}{\partial n_2} = h_2 - h_2^0 = h_2^M. \tag{24.16}$$

Таким образом, h_1^M равна отнесенному к одному молю вещества 1 количеству теплоты, поглощаемому при растворении небольшого количества δn_1 вещества 1 в растворе данного состава при постоянных T и p. Ввиду этого ее часто называют *теплотой растворения компонента 1*, *дифференциальной теплотой смешения* или *парциальной мольной теплотой смешения* [1]. Парциальную мольную теплоту смешения можно легко определить из данных о теплоте смешения h^E, применяя метод Розебома, описанный в гл. I, § 3.

Из уравнения (24.4) видно, что теплоту смешения можно вычислить, зная температурную зависимость коэффициентов активности. Это можно сделать, измерив парциальные давления паров компонентов над раствором при различных температурах. В общем, однако, предпочтительнее использовать прямой калориметрический метод, в котором коэффициенты активности при определении h^E не используются.

Коротко рассмотрим теперь зависимость теплоты смешения от межмолекулярных сил в растворе.

§ 3. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИЛЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗАХ

Природа межмолекулярных сил в конденсированных фазах хорошо известна [2]. Однако количественное теоретическое исследование этих сил наталкивается на большие трудности, обусловленные тем, что расстояния между молекулами в конденсированных фазах по порядку величины совпадают с размерами самих молекул. Приближенные формулы, справедли-

[1] Другие определения см. в кн. A. Eucken, Energie und Wärmeeinheit, Handbuch Experimental Physik, VIII, 1 (1929); ван Лаар [48], стр. 281—286.

[2] См. особенно Бриглеб [2].

вые при значительных расстояниях между молекулами (порядка, например, десяти молекулярных диаметров), как это имеет место в газе при нормальных условиях, полностью теряют свое значение в конденсированной фазе, что мы покажем позднее на примере [1].

Рассмотрим сначала *лондоновские дисперсионные силы*, появляющиеся в основном в результате взаимного возмущения электронных орбит молекул [2]. Если центры тяжести двух молекул A и B находятся друг от друга на расстоянии $r_{A,B}$, то между ними действуют силы притяжения, создающие потенциал, абсолютное значение которого определяется формулой

$$V_{A,B} = \frac{3\mathbf{h}}{2}\frac{\nu_A\nu_B}{\nu_A+\nu_B}\alpha_A\alpha_B\frac{1}{r^6_{A,B}}, \qquad (24.17)$$

где $\mathbf{h}$ — постоянная Планка, α_A и β_B — поляризуемости молекул, а $\mathbf{h}\nu_A$ и $\mathbf{h}\nu_B$ — энергии, тесно связанные с потенциалами ионизации молекул.

Если обе молекулы одинаковы, формула упрощается:

$$V_{A,A} = \frac{3\mathbf{h}}{4}\nu_A\alpha_A^2\frac{1}{r^6_{A,A}}. \qquad (24.17')$$

Наряду с этими универсальными силами притяжения возможен также *индукционный эффект*, возникающий в результате деформации молекул под влиянием электростатических сил соседних молекул. Этот эффект имеет наибольшее значение при взаимодействии между молекулами с большим дипольным моментом и легко поляризуемыми молекулами, например, при взаимодействии между нитросоединениями и ароматическими углеводородами [3].

Наконец, следует учитывать *ориентационную энергию*, обусловленную взаимной ориентацией молекул под действием электростатических сил. Так как межмолекулярные расстояния малы, при расчете энергии ориентации необходимо использовать точные данные о распределении электрических зарядов в молекуле [4]. Так, спектроскопически можно показать [5], что энергия взаимодействия между этанолом и ацетоном, обусловленная главным образом взаимодействием между карбонильным кислородом ацетона и гидроксильной группой этанола, по порядку величины (около 2000 *кал/моль*) совпадает с энергией взаимодействия между этанолом и диоксаном, несмотря на то, что дипольный момент молекулы ацетона весьма велик, а молекула диоксана, ввиду ее симметрии, не обладает дипольным моментом [6].

В большинстве случаев можно заранее предсказать, какие атомы в данной паре молекул будут скорее всего интенсивно взаимодействовать друг с другом [7]. Например, ацетон и хлороформ сильно взаимодействуют между собой, что объясняется отрицательным зарядом кислорода в молекуле аце-

---

[1] Формулы, приложимые к газам, смотри в кн. Фаулера и Гуггенгейма [20], гл. VII.

[2] F. London. Trans. Faraday Soc., **33**, 19 (1937); J. Phys. Chem., **46**, 305 (1942).

[3] Ср. Бриглеб [2].

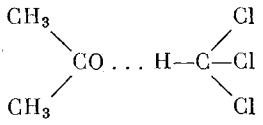
[4] Ср. также E. Bauer, M. Magat. J. de Phys., **9**, 319 (1938); M. Davies. Trans. Faraday Soc., **26**, 333 (1940).

[5] См. Притожин [38].

[6] Другие аналогичные примеры см. Гильдебранд [28].

[7] См. A. J. Staverman. Physica, **4**, 1141 (1937).

тона и положительным зарядом водорода в хлороформе:



§ 4. КОНФИГУРАЦИОННАЯ ЭНЕРГИЯ

Для того чтобы связать теплоту смешения с энергиями взаимодействия, используем *квазикристаллическую решеточную модель жидкости.* В этой модели предполагается, что молекулы размещены в узлах решетки с координационным числом (числом ближайших соседей молекулы), равным z. В случае жидкости z следует рассматривать как статистическое среднее.

Допустим для простоты, что каждая молекула занимает в решетке только один узел. Это равносильно допущению, что молекулы в растворе имеют приблизительно одинаковые размеры и форму[1].

Определим величину $X_{i,\,j}$ таким образом, чтобы $zX_{i,\,j}$ давало число пар соседних узлов, в которых один узел занят молекулой i, а другой — молекулой j. Каждая молекула сорта А образует со своими z ближайшими соседями z пар узлов. Следовательно, общее число пар узлов, в которых молекула А занимает по крайней мере один узел, равно zN_A, где N_A — число молекул А. Этими парами могут быть А — А или А — В, и общее число пар (так как каждую из пар А — А необходимо считать дважды) будет равно

$$zN_A = 2zX_{A,\,A} + zX_{A,\,B}, \tag{24.18}$$

откуда

$$2X_{A,\,A} + X_{A,\,B} = N_A. \tag{24.19}$$

Аналогично

$$2X_{B,\,B} + X_{A,\,B} = N_B. \tag{24.20}$$

Если при вычислении общей энергии принять во внимание только взаимодействия между ближайшими соседями и отвлечься от дальнодействующих сил, подобных силам межионного притяжения, то энергия взаимодействия в растворе, или конфигурационная энергия, выразится формулой

$$W = -zX_{A,\,A}V_{A,\,A} - zX_{B,\,B}V_{B,\,B} - zX_{A,\,B}V_{A,\,B}, \tag{24.21}$$

где $V_{i,\,j}$ — абсолютное значение энергии взаимодействия между двумя ближайшими соседями i и j.

Принимая во внимание (24.19) и (24.20), этому уравнению можно придать вид

$$W = -N_A\Lambda_A - N_B\Lambda_B + X_{A,\,B}W_{A,\,B}, \tag{24.22}$$

где введены обозначения

$$\Lambda_A = \frac{z}{2}V_{A,A}; \qquad \Lambda_B = \frac{z}{2}V_{B,B}; \tag{24.23}$$

$$W_{A,B} = \frac{r}{2x}(V_{A,A} + V_{B,B} - 2V_{A,B}). \tag{24.24}$$

---

[1] Следующие далее выводы можно легко обобщить и на случай молекул, отличающихся размерами и формой. См. например, A. R. Miller, The theory of solutions of high polymers (Oxford, 1949).

Λ_A есть абсолютное значение потенциальной энергии чистой жидкости А, *отнесенное к одной молекуле*; то же можно сказать и о Λ_B. Поэтому Λ_A и Λ_B можно отождествить с энергиями испарения (на молекулу) чистых жидкостей:

$$\Delta_v u_A^0/\mathbf{N} \text{ и } \Delta_v u_B^0/\mathbf{N}.$$

Слагаемое $X_{A,B}W_{A,B}$ в (24.22) имеет очень простой смысл. Эта величина равна изменению энергии системы в результате смешения двух чистых жидкостей. Как отмечалось в § 1, изменение энергии можно считать равным изменению энтальпии, т. е.

$$H^M = X_{A,B}W_{A,B}. \tag{24.25}$$

Поскольку $X_{A,B}$ по определению — величина положительная, знак H^M определяется знаком $W_{A,B}$. Если $W_{A,B}$ положительна, смешение сопровождается поглощением тепла, если отрицательна — выделением тепла.

Теплота смешения на моль, таким образом, равна

$$h^E = \frac{H^M}{n} = \mathbf{N}\frac{X_{A,B}}{N_A + N_B}W_{A,B}. \tag{24.26}$$

Рассмотрим сначала лишь те молекулярные взаимодействия, которые обусловлены лондоновскими дисперсионными силами. В обсуждаемой модели все расстояния между молекулами считаются равными:

$$r_{A,A} = r_{A,B} = r_{B,B} = r. \tag{24.27}$$

Используя уравнения (24.17) и (24.17′), можно получить

$$W_{A,B} = \frac{z}{2}\frac{3}{2}\frac{\mathbf{h}}{r^6}\left[\frac{\nu_A\alpha_A^2}{2} + \frac{\nu_B\alpha_B^2}{2} + 2\frac{\nu_A\nu_B}{\nu_A+\nu_B}\alpha_A\alpha_B\right]. \tag{24.28}$$

Принимая во внимание соотношение

$$\left(\frac{\nu_A\nu_B}{\nu_A+\nu_B}\right)^2 \leqslant \frac{\nu_A\nu_B}{4}, \tag{24.29}$$

убедимся, что

$$W_{A,B} \geqslant \frac{z}{2}\frac{3}{2}\frac{\mathbf{h}}{r^6}\left[\frac{\nu_A\alpha_A^2}{2} + \frac{\nu_B\alpha_B^2}{2} - \sqrt{\nu_A\nu_B\alpha_A^2\alpha_B^2}\right],$$

или

$$W_{A,B} \geqslant \frac{z}{2}[(V_{A,A})^{1/2} - (V_{B,B})^{1/2}]^2,$$

или

$$W_{A,B} \geqslant [\Lambda_A^{1/2} - \Lambda_B^{1/2}]^2. \tag{24.30}$$

Следовательно, если взаимодействие обусловлено только дисперсионными силами, то в рассматриваемой модели всегда

$$W_{A,B} \geqslant 0. \tag{24.31}$$

В первом приближении неравенство (24.30) можно заменить равенством

$$W_{A,B} = [\Lambda_A^{1/2} - \Lambda_B^{1/2}]^2. \tag{24.32}$$

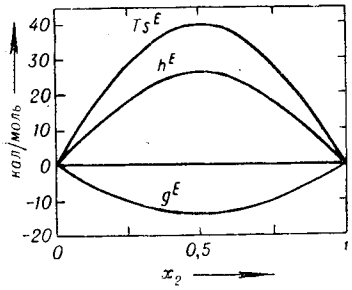


Рис. 24.1. Избыточные термодинамические функции в системе *н*-гептан (1)—*н*-гексадекан (2) при 20° С.

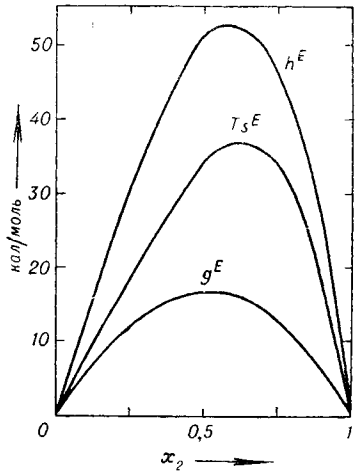


Рис. 24.2. Избыточные термодинамические функции в системе *н*-гексан (1) — циклогексан (2) при 20° С.

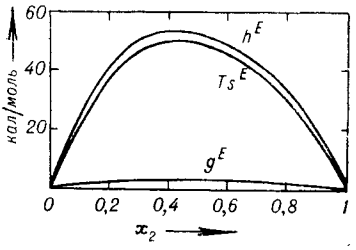


Рис. 24.3. Избыточные термодинамические функции в системе 2,2,4-триметилпентан (1) — гексадекан (2) при 24,9° С.

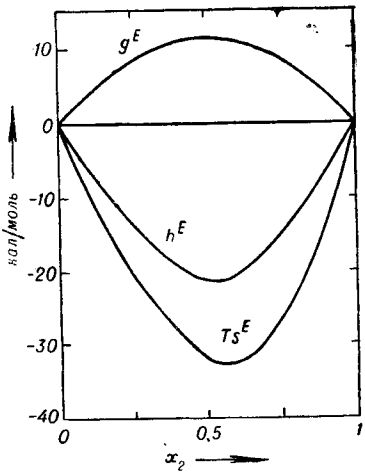


Рис. 24.4. Избыточные термодинамические функции в системе *н*-октан (1) — тетраэтилметан (2) при 50 °С.

Итак, $W_{A,B}$ зависит от соотношения между энергиями испарения чистых жидкостей А и В [1].

Примером смесей, в которых дисперсионные силы являются единственной причиной межмолекулярного взаимодействия, служат смеси насыщенных углеводородов. До настоящего времени с удовлетворительной точностью изучены лишь четыре таких системы:

н-гептан — *н*-гексадекан [2],

н-гексан — циклогексан [3],

2,2,4-триметилпентан — гексадекан [4],

н-октан — тетраэтилметан [4].

[1] Подчеркнем еще раз, что это заключение не зависит от введенного нами для упрощения вычислений допущения о том, что каждая молекула занимает в решетке один узел (см. Miller, цит. выше).

[2] J. N. Brønsted, J. Koefoed. Kgl. Danske Videnskab Selskab. Mat. Fys. Mdd., 22, part 17 (1946); J. H. van der Waals, J. J. Hermans, Rec. Trav. Chim., 68, 181 (1949).

[3] I. Prigogine, V. Mathot. J. Chem. Phys., 18, 765 (1950); V. Mathot. Bull. Soc. Chim. Belg., 59, 111 (1950).

[4] J. H. van der Waals. Thesis (Groningen, 1950).

Результаты изучения этих систем приведены на рис. 24.1—24.4. Значения g^E вычислены из данных о давлении пара, h^E определялись калориметрически.

В соответствии с уравнением (24.31), в первых трех системах теплоты смешения положительны. Система тетраэтилметан — *н*-октан, напротив, является интересным исключением, так как здесь теплота смешения отрицательна (т. е. изотермический процесс смешения сопровождается выделением тепла). Возможное объяснение этого несоответствия заключается

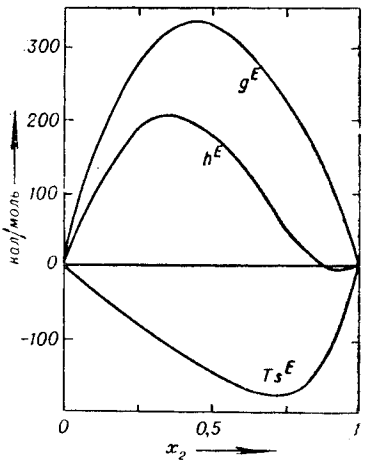


Рис. 24.5. Избыточные термодинамические функции в системе четыреххлористый углерод (1) — метанол (2) при 35° С. (G. Scatchard, S. E. Wood, J. M. Mochel. J. Am. Chem. Soc., 68, 1962, (1946)).

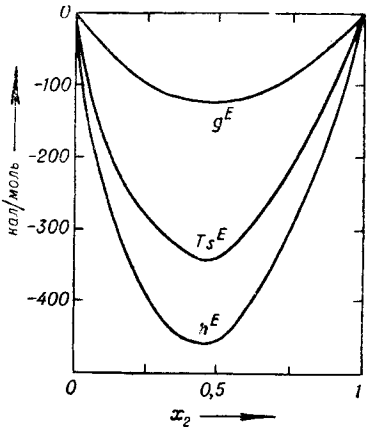


Рис. 24.6. Избыточные термодинамические функции в системе хлороформ (1) — ацетон (2) при 25° С (ср. Landolt — Bornstein Tables, стр. 137 Erg. II, стр. 1560).

в следующем: при выводе (24.30) мы предполагали справедливость условия (24.27), однако при таком существенном различии в формах молекул, как у *н*-октана и тетраэтилметана, доступная для взаимодействия поверхность молекул в результате смешения может резко измениться. Тогда значение $W_{A,B}$ уже не будет определяться только величиной, находящейся в скобках (24.28). Как видно, моделью квазикристаллической решетки следует пользоваться осторожно, особенно в случае молекул со сложной конфигурацией.

Рассмотрим теперь межмолекулярные взаимодействия, связанные с *электростатическими ориентационными силами* (например, *диполь-дипольное взаимодействие*). Здесь следует различать два предельных случая. В первом из них электростатические взаимодействия возникают в основном между одинаковыми молекулами. В качестве примера можно привести растворы метанола в четыреххлористом углероде. Обозначив метанол индексом А, получим (см. также гл. XXV)

$$V_{A,A} \gg V_{B,B} \text{ и } V_{A,A} \gg V_{A,B} \tag{24.33}$$

и далее в соответствии с (24.24)

$$W_{A,B} > 0. \tag{24.34}$$

Поведение этой системы иллюстрируется рис. 24.5. Как видим, h^E действительно оказывается положительной величиной.

В другом предельном случае наиболее интенсивное дипольное взаимодействие возникает между молекулами А и молекулами В. При этом

$$V_{A,B} \gg V_{A,A}, \quad V_{A,B} \gg V_{B,B} \tag{24.35}$$

и

$$W_{A,B} < 0. \tag{24.36}$$

На рис. 24.6 представлена система хлороформ — ацетон, относящаяся к этому типу.

§ 5. КЛАССИФИКАЦИЯ ОТКЛОНЕНИЙ ОТ ИДЕАЛЬНОСТИ

Среди неидеальных растворов полезно различать два предельных случая, примеры которых будут рассмотрены в следующих главах.

а. **Регулярные растворы,** для которых

$$|h^E| \gg T|s^E|$$

и, следовательно,

$$g^E \simeq h^E, \tag{24.37}$$

т. е. отклонения от идеальности обусловлены теплотой смешения.

б. **Атермальные растворы,** для которых

$$|h^E| \ll T|s^E|$$

и

$$g^E \simeq -Ts^E, \tag{24.38}$$

т. е. отклонения от идеальности вызываются энтропийными эффектами, так как теплота смешения равна нулю или пренебрежимо мала.

Отметим два свойства этих растворов. Условие

$$S^E = 0,$$

характеризующее регулярные растворы, означает, что

$$\left.\begin{aligned} \ln\gamma_1 &\sim \frac{1}{T}; \\ \ln\gamma_2 &\sim \frac{1}{T}. \end{aligned}\right\} \tag{24.39}$$

Действительно, S^E равна нулю при любых значениях n_1 и n_2, т. е.

$$\frac{\partial S^E}{\partial n_1} = 0, \qquad \frac{\partial S^E}{\partial n_2} = 0$$

и в соответствии с (24.12)

$$\frac{\partial^2 G^E}{\partial n_1\,\partial T} = 0, \qquad \frac{\partial^2 G^E}{\partial n_2\,\partial T} = 0.$$

Отсюда

$$\frac{\partial \mathbf{R}T\ln\gamma_1}{\partial T} = 0 \text{ и } \frac{\partial \mathbf{R}T\ln\gamma_2}{\partial T} = 0,$$

что эквивалентно (24.39). И обратно, соблюдение (24.39) означает, что $S^E = 0$. В этом легко убедиться, приняв во внимание (24.3).

Таким образом, в регулярных растворах логарифм коэффициента активности обратно пропорционален абсолютной температуре. Отметим попутно, что формула (16.48) для коэффициентов активности, применявшаяся нами при рассмотрении явлений критического растворения, соответствует регулярному раствору.

Из условия же $h^E = 0$ следует, что

$$\ln \gamma_1 \text{ и } \ln \gamma_2 \text{ не зависят от } T, \tag{24.40}$$

так как $\dfrac{\partial H^E}{\partial n_1} = 0$ означает, что

$$\frac{\partial^2 (G^E/T)}{\partial T\, \partial n_1} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{T}\frac{\partial G^E}{\partial n_1}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\mathbf{R}\ln\gamma_1 = 0.$$

И обратно, выполнение условия (24.40) означает, что $h^E = 0$, как это следует из (24.4). Коэффициенты активности в атермальных растворах не зависят от температуры.

§ 6. ИЗБЫТОЧНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ В ОБЛАСТИ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ РАСТВОРЕНИЯ

Представляется интересным исследовать поведение избыточных термодинамических функций вблизи критической температуры растворения. Начнем с уравнения

$$g = \sum_i x_i \mu_i = \sum_i x_i [\mu_i^0 + \mathbf{R}T \ln x_i] + g^E \tag{24.41}$$

и используем первое из равенств (16.28), которое должно удовлетворяться в критической точке. Для двойного раствора при критической температуре растворения получим

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2}\right)_{T,\,p} = \frac{\mathbf{R}T}{x_1 x_2} + \left(\frac{\partial^2 g^E}{\partial x_2^2}\right)_{T,\,p}, \tag{24.42}$$

или

$$T\frac{\partial^2 s^E}{\partial x_2^2} - \frac{\partial^2 h^E}{\partial x_2^2} = \frac{\mathbf{R}T}{x_1 x_2} > 0. \tag{24.42'}$$

Для случая верхней критической температуры, когда $\partial^2 h / \partial x_2^2$ по (18.84) отрицательна, это соотношение может быть удовлетворено, даже если s^E равна 0.

В то же время для нижней критической температуры, при которой $\partial^2 h / \partial x_2^2$ положительна (см. (18.85)), необходимо соблюдение условия

$$T\frac{\partial^2 s^E}{\partial x_2^2} > 0, \tag{24.43}$$

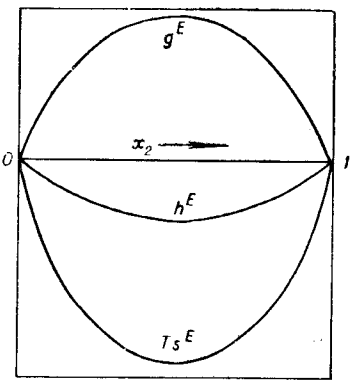


Рис. 24.7. Общее расположение избыточных термодинамических функций вблизи нижней критической температуры растворения.

и эта величина по абсолютному значению должна превышать h^E. Существование нижней критической температуры связано, таким образом, с большим отклонением энтропии смешения от идеального значения.

В качестве примера рассмотрим случай, в котором h^E и s^E имеют вид

$$\left.\begin{aligned} h^E &= k_h x_1 x_2; \\ Ts^E &= k_s x_1 x_2, \end{aligned}\right\} \tag{24.44}$$

где k_h и k_s — постоянные коэффициенты. В критической точке, в соответствии с (24.42′),

$$k_h - k_s = \frac{\mathbf{R}T}{2x_1x_2} > 0. \tag{24.45}$$

Если это верхняя критическая точка, то k_h будет положительным в силу (18.84), а коэффициент k_s может быть равным или не равным нулю, но всегда должен удовлетворять условию

$$k_s < k_h. \tag{24.46}$$

Так, в случае, рассмотренном в гл. XVI, § 9,

$$k_h = \alpha; \qquad k_s = 0. \tag{24.47}$$

В нижней критической точке k_h должен быть отрицательным, а абсолютные значения коэффициентов должны быть такими, чтобы

$$|k_s| > |k_h|. \tag{24.48}$$

При этом k_h может быть близким к нулю или заметно отличаться от нуля. Избыточные функции расположены так, как это показано на рис. 24.7. Кривая g^E обращена выпуклостью вверх от оси состава, как того требует уравнение (24.42).

Верхняя критическая температура растворения соответствует, следовательно, расслоению на две фазы в результате действия энергетических факторов, нижняя — в результате энтропийных факторов.

ГЛАВА XXV

РЕГУЛЯРНЫЕ И АТЕРМАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ

§ 1. РЕГУЛЯРНЫЕ РАСТВОРЫ

Продолжим рассмотрение модели, введенной в § 4 предыдущей главы, и вычислим конфигурационную энергию. Предположим при этом, что молекулярное взаимодействие не изменяет взаимное расположение молекул в растворе. Тогда для вычисления энтропии смешения можно использовать то же уравнение, что и для идеального раствора (см. (20.19) — (20.22)). Это предположение верно лишь в тех случаях, когда $W_{A,B}$ мала по сравнению с тепловой энергией kT (~ 600 *кал/моль* при обычных температурах). Если же, например, $W_{A,B}$ в десять раз больше этой величины, как это имеет место при наличии электростатических взаимодействий (например, в системе этанол — четыреххлористый углерод), то взаимное расположение молекул в растворе сильно изменяется. Мы пока не будем рассматривать системы такого рода и возвратимся к ним несколько позже (см. гл. XXVI, § 2).

Наличие теплоты смешения является в регулярных растворах единственной причиной отклонения от идеальности:

$$G^E = H^M = X_{A,B}W_{A,B}. \tag{25.1}$$

Нам осталось вычислить только $zX_{A,B}$ — число контактов молекул A и B в растворе. Рассмотрим два соседних узла a и b. Вероятности того, что узел a занят молекулой A или молекулой B, равны x_A и x_B, а аналогичные вероятности для узла b также равны соответственно x_A и x_B. Предполагая, что различие в энергиях взаимодействия не изменяет эти вероятности, найдем, что вероятность осуществления контакта A, B равна

$$2x_Ax_B. \tag{25.2}$$

Общее число контактов между ближайшими соседями в растворе равно $\frac{1}{2}zN$, поэтому число контактов A, B равно (ср. стр. 366):

$$N_{A,B} = zX_{A,B} = \frac{1}{2}zN\cdot 2x_Ax_B = zNx_Ax_B. \tag{25.3}$$

Уравнение (25.1) можно теперь записать в развернутой форме:

$$G^E = Nx_Ax_BW_{A,B} \tag{25.4}$$

или, для одного моля раствора,

$$g^E = h^E = x_A \cdot x_B \alpha, \tag{25.5}$$

где

$$\alpha = \mathbf{N} W_{A,\,B}, \tag{25.6}$$

а **N** — число Авогадро. Выражая мольные доли через числа молей, получим

$$G^E = \frac{n_A \cdot n_B}{n} \alpha. \tag{25.6'}$$

Используя (24.12), получим уравнения для коэффициентов активности:

$$\left.\begin{aligned} \mathbf{R}T \ln \gamma_A &= \alpha x_B^2; \\ \mathbf{R}T \ln \gamma_B &= \alpha x_A^2. \end{aligned}\right\} \tag{25.7}$$

Если межмолекулярные силы являются в основном дисперсионными, то, учитывая (24.32) и (25.6), в первом приближении можно записать:

$$\alpha = [\Lambda_A^{1/2} - \Lambda_B^{1/2}]^2. \tag{25.8}$$

Здесь Λ_A и Λ_B — *мольные* энергии испарения.

Уравнения (25.7) и (25.8) были распространены Гильдебрандом и Скетчардом [1] на смеси молекул разных объемов. Их полуэмпирические выкладки приводят к

$$\left.\begin{aligned} \mathbf{R}T \ln \gamma_A &= v_A^0 \left(\frac{v_B^0 n_B}{v_A^0 n_A + v_B^0 n_B}\right)^2 (\delta_A - \delta_B)^2; \\ \mathbf{R}T \ln \gamma_B &= v_B^0 \left(\frac{v_A^0 n_A}{v_A^0 n_A + v_B^0 n_B}\right)^2 (\delta_A - \delta_B)^2, \end{aligned}\right\} \tag{25.9}$$

где

$$\delta_A = \left(\frac{\Lambda_A}{v_A^0}\right)^{1/2}, \qquad \delta_B = \left(\frac{\Lambda_B}{v_B^0}\right)^{1/2}, \tag{25.10}$$

а v_A^0 и v_B^0 — мольные объемы чистых компонентов A и B. Величины δ_A и δ_B часто называют *параметрами растворимости.*

Основное значение уравнений (25.9) и (25.10) или менее общих уравнений (25.7) и (25.8) состоит в том, что они позволяют вычислить порядок величины коэффициентов активности в растворе, исходя из известных свойств чистых веществ. Приводимая здесь таблица, составленная Бенеши и Гильдебрандом [2], наглядно иллюстрирует полезность этих формул. При ее составлении использованы данные о насыщенных растворах йода в различных растворителях при 25° С. Зная состав насыщенного раствора, по уравнениям (22.4) или (22.5) можно вычислить коэффициенты активности йода в этих растворах. Применяя затем уравнение (25.9) к различным растворителям, для которых δ_A известны, можно вычислить в каждом слу-

[1] См. Гильдебранд и Скотт [28'].

[2] J. H. Hildebrand. Chem. Rev., 44, 42 (1949).

Растворы йода в различных растворителях при 25 °С

Растворитель	Мольный объем, $см^3$	γ_{J_2} в насыщенном растворе	δ_A (растворитель)	δ_B (йод)
$н$-C_7F_{16}	227	1400	5,7	14,2
$SiCl_4$	115,3	51,8	7,6	13,9
CCl_4	97,1	22,5	8,6	14,2
$TiCl_4$	110,5	12,0	9,0	14,1
$CHCl_3$	80,7	11,3	9,3	14,3
CS_2	60,6	4,73	9,9	14,1
$CHBr_3$	87,8	4,19	10,5	14,1
1,2-$C_2H_4Br_2$	86,6	3,30	10,4	14,1
Среднее				14,1
J_2	59,0	—	—	13,6

чае параметр δ_B для йода и сравнить найденное таким способом значение δ_B с непосредственно измеренной величиной $(\Lambda_A / v_B^0)^{1/2}$. Несмотря на то, что коэффициенты активности йода изменяются в интервале от 1400 до 3,3, значения δ_B, приведенные в последнем столбце таблицы, практически постоянны и весьма близки к непосредственно измеренной величине.

§ 2. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНИМОСТИ МОДЕЛИ РЕГУЛЯРНОГО РАСТВОРА

Изложенная в предыдущем параграфе модель раствора позволяет приближенно вычислить коэффициенты активности и, следовательно, по (24.2) найти избыточную свободную энергию большого числа растворов. Применение ее к вычислению h^E и s^E дает еще более приближенные результаты. На рис. 25.1 и 25.2 представлены избыточные термодинамические функции для систем бензол — четыреххлористый углерод и сероуглерод — бензол, вычисленные Скетчардом [1].

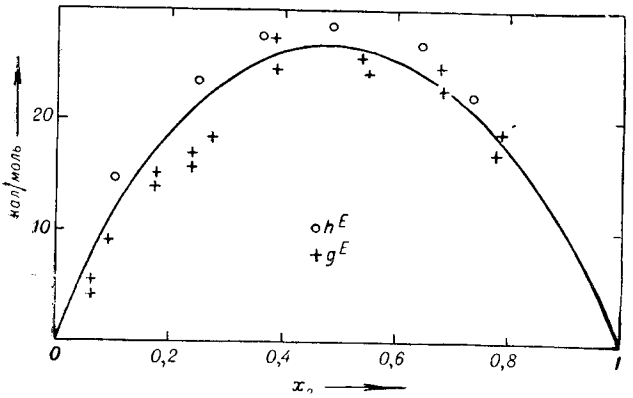


Рис. 25.1. Избыточные термодинамические функции в системе бензол (1)—четыреххлористый углерод (2).

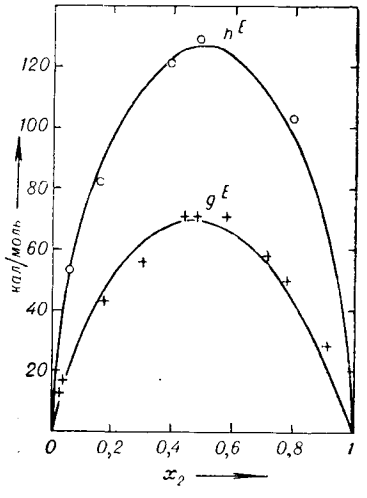


Рис. 25.2. Избыточные термодинамические функции в системе сероуглерод (1) — бензол (2).

[1] G. Scatchard. Chem. Rev., 28, 321 (1931).

Система бензол — четыреххлористый углерод относится к регулярным растворам, так как g^E и h^E здесь практически равны. В то же время в системе сероуглерод — бензол h^E существенно больше g^E, что соответствует $s^E > 0$. Такое поведение наблюдается весьма часто, и представляется полезным исследовать природу избыточной энтропии.

Модель регулярного раствора не позволяет объяснить возникновение избыточной энтропии, так же как и изменение объема при смешении. Для решения этих вопросов нужна более строгая модель жидкого состояния, которая позволила бы связать избыточные термодинамические функции с межмолекулярными силами.

§ 3. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИЛЫ И ИЗБЫТОЧНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ[1]

Применим здесь модель жидкости, описанную в гл. XII, § 6. Так же, как и в (12.59), будем предполагать, что взаимодействие молекулы i с молекулой j подчиняется закону

$$\varepsilon_{i,j}(r) = -|\varepsilon^*_{i,j}|\left\{2\left(\frac{r^*_{i,j}}{r}\right)^6 - \left(\frac{r^*_{i,j}}{r}\right)^{12}\right\}. \tag{25.11}$$

Допустим далее, что оба сорта молекул в растворе имеют сферическую форму и одинаковые радиусы, т. е.

$$r^*_{A,A} = r^*_{A,B} = r^*_{B,B} = r^*. \tag{25.12}$$

Это означает, что все потенциальные кривые взаимодействия между молекулами разного типа имеют минимумы при одном и том же значении r, но глубина минимума различна (рис. 25.3).

На каждую молекулу приходится свободный объем $v_f(v)$, определяемый уравнением (12.52) в сочетании с (12.53) и (12.55) или с (12.65).

При вычислении энергии испарения $\Lambda_A(v)$ или $\Lambda_B(v)$ мы поступим так же, как и в случае чистой жидкости. Предполагая, что молекулы A и B размещены в растворе совершенно хаотично, вместо (12.64) получим:

$$\left.\begin{aligned}\Lambda_A(v) &= \frac{N}{2}(x_A\Lambda^*_{A,A} + x_B\Lambda^*_{B,B})\left\{1{,}01\left(\frac{v^*}{v}\right)^4 - 2{,}41\left(\frac{v^*}{v}\right)^2\right\};\\ \Lambda_B(v) &= \frac{N}{2}(x_A\Lambda^*_{A,B} + x_B\Lambda^*_{B,B})\left\{1{,}01\left(\frac{v^*}{v}\right)^4 - 2{,}41\left(\frac{v^*}{v}\right)^2\right\},\end{aligned}\right\} \tag{25.13}$$

где

$$\Lambda^*_{i,j} = z|\varepsilon^*_{i,j}|. \tag{25.14}$$

Введя обозначения

$$\left.\begin{aligned}\Lambda^*_A &= x_A\Lambda^*_{A,A} + x_B\Lambda^*_{A,B};\\ \Lambda^*_B &= x_A\Lambda^*_{A,B} + x_B\Lambda^*_{B,B};\\ \Lambda^* &= x_A\Lambda^*_A + x_B\Lambda^*_B,\end{aligned}\right\} \tag{25.15}$$

[1] Более подробное изложение см. в I. Prigogine, V. Mathot. J. Chem. Phys., 20, 49 (1952); [См. также I. Prigogine (1952). The molecular theory of solutions (1952). North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1957. (*Прим. ред.*)]

можно посредством уравнения, аналогичного по форме (12.43), выразить свободную энергию раствора через энергии испарения и свободный объем. Необходимо добавить лишь конфигурационную свободную энергию, опреде-

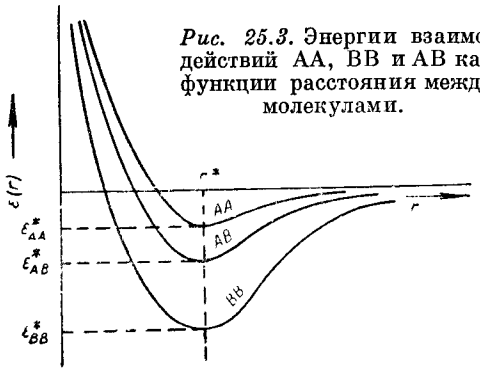


Рис. 25.3. Энергии взаимодействий AA, BB и AB как функции расстояния между молекулами.

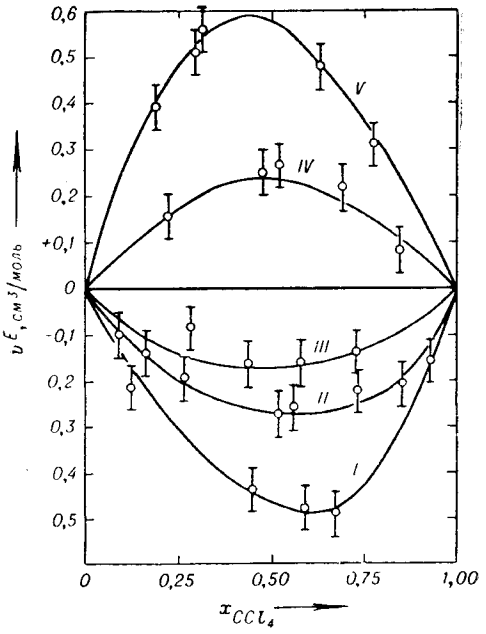


Рис. 25.4. Избыточные объемы смешения при 0° С.

I — четыреххлористый углерод — тетраметилметан;
II — четыреххлористый углерод — триметилхлорметан;
III — четыреххлористый углерод — диметилдихлорметан;
IV — четыреххлористый углерод — метилтрихлорметан;
V — четыреххлористый углерод — трет.-бутиловый спирт (25 °С).

ляемую числом способов, которыми можно разместить молекулы в квазикристаллической решетке жидкости (см. (20.10), (20.10′)).

Таким образом, мы получим

$$G \simeq F = n_A \mathbf{R}T \ln x_A + n_B \mathbf{R}T \ln x_B + n_A f_A(T) + \\ + n_B f_B^{\dagger}(T) - n\mathbf{R}T \ln v_f(v) - n_A \Lambda_A(v) - n_B \Lambda_B(v). \qquad (25.16)$$

Из этой формулы для свободной энергии можно легко вывести уравнение состояния (ср. (12.40)). Проделав это, мы найдем, что уравнение (12.66) остается справедливым и для растворов, если заменить в нем Λ^* значением, вычисленным по (25.15). Графическим способом можно показать, что в области существования жидкого состояния (12.66) эквивалентно гораздо более простому приближенному уравнению

$$\left(\frac{v^*}{v}\right)^2 = 1{,}176 - 4{,}183\frac{kT}{\Lambda^*}. \qquad (25.17)$$

Это уравнение применимо и к чистым жидкостям, и к растворам, если в последнем случае для вычисления Λ^* используется (25.15).

В качестве примера использования формулы (25.17) применим ее для вычисления избыточного объема:

$$v^E = v - x_A v_A^0 - x_B v_B^0, \qquad (25.18)$$

где v_A^0 и v_B^0 — мольные объемы чистых жидкостей при тех же температуре и давлении. Записав (25.17) в виде

$$\left(\frac{v}{v^*}\right)^2 = \frac{1}{1{,}176}\cdot\frac{1}{1-\Delta} = \frac{1}{1{,}176}(1+\Delta), \qquad (25.19)$$

где мы пренебрегли членами, содержащими Δ в степени выше первой, или, в том же приближении,

$$\frac{v}{v^*} = \frac{1}{(1{,}176)^{1/2}}\left(1 + \frac{\Delta}{2}\right), \tag{25.20}$$

получим для избыточного объема

$$\frac{v^E}{v^*} = 1{,}64\left(\frac{kT}{\Lambda^*} - x_A\frac{kT}{\Lambda^*_{A,A}} - x_B\frac{kT}{\Lambda^*_{B,B}}\right). \tag{25.21}$$

Мы видим, что избыточный объем может быть положительным или отрицательным в зависимости от соотношения величин $\Lambda^*_{A,A}$, $\Lambda^*_{B,B}$, $\Lambda^*_{A,B}$.

Удобно ввести параметры

$$\delta = \frac{1}{\Lambda^*_{A,A}}(\Lambda^*_{B,B} - \Lambda^*_{A,A}), \quad \vartheta = \frac{1}{\Lambda^*_{A,A}}\left(\Lambda^*_{A,B} - \frac{\Lambda^*_{A,A} + \Lambda^*_{B,B}}{2}\right), \tag{25.22}$$

так что (см. (25.15))

$$\Lambda^* = \Lambda^*_{A,A}(1 + x_B\delta + 2x_Ax_B\vartheta). \tag{25.23}$$

Параметры δ и ϑ обычно малы по сравнению с единицей ($\sim 10^{-1}$). Вводя их в (25.21), получим:

$$\frac{v^E}{v^*} = 1{,}64\frac{kT}{\Lambda^*_{A,A}}\left(\frac{1}{1 + x_B\delta + 2x_Ax_B\vartheta} - x_A - \frac{x_B}{1+\delta}\right). \tag{25.24}$$

Разлагая дроби в ряд ($1/(1+x) = 1 - x + x^2 - \ldots$) и ограничиваясь членами, содержащими δ и ϑ во второй степени, получим:

$$\frac{v^E}{v^*} = 1{,}64\frac{kT}{\Lambda^*_{A,A}}(-\delta^2 - 2\vartheta + 4x_B\delta\vartheta + 4x_Ax_B\vartheta^2)x_Ax_B. \tag{25.25}$$

Значения δ и ϑ зависят от природы межмолекулярных сил.

Для дисперсионных сил справедливо в качестве грубого приближения (см. (24.32))

$$(\Lambda^*_{A,B})^2 = \Lambda^*_{A,A}\Lambda^*_{B,B}, \tag{25.26}$$

откуда, в связи с (25.22),

$$\vartheta = -\frac{1}{2}(1 - \sqrt{1+\delta})^2. \tag{25.27}$$

Разлагая квадратный корень в ряд и пренебрегая членами высших порядков, получим

$$\vartheta = -\frac{\delta^2}{8}. \tag{25.28}$$

Подставив это значение ϑ в (25.25), придем к выражению

$$\frac{v^E}{v^*} = -\frac{3}{4}\cdot 1{,}64\frac{kT}{\Lambda^*_{A,A}}x_Ax_B\delta^2 < 0. \tag{25.29}$$

Следовательно, *смешение двух жидкостей, состоящих из молекул одинакового размера, между которыми действуют лишь дисперсионные силы, должно, как правило, сопровождаться сжатием.*

Возможны, однако, также специфические эффекты. Например, взаимодействие между молекулами B, B может быть гораздо более сильным, чем между A, B или A, A, так что

$$\Lambda^*_{A,A} \simeq \Lambda^*_{A,B} < \Lambda^*_{B,B}. \tag{25.30}$$

В этом случае

$$\vartheta = -\frac{\delta}{2} \tag{25.31}$$

и

$$\frac{v^E}{v^*} = 1{,}64\frac{\mathbf{k}T}{\Lambda^*_{A,A}}\delta[1-\delta(1+x_B+x_B)]x_Ax_B. \tag{25.32}$$

Слагаемое, содержащее δ во второй степени, в общем меньше слагаемого, содержащего δ в первой степени, и, следовательно, смешение будет сопровождаться *расширением.* Подобное поведение следует ожидать, когда B — какая-нибудь полярная молекула, например молекула спирта. Недавно изучен[1] ряд систем, позволяющих проверить эти предположения (рис. 25.4). Растворы

четыреххлористый углерод — тетраметилметан	(I)
четыреххлористый углерод — триметилхлорметан	(II)
четыреххлористый углерод — диметилдихлорметан	(III)
четыреххлористый углерод — метилтрихлорметан	(IV)
и четыреххлористый углерод — третичный бутиловый спирт	(V)

состоят из молекул близкой к сферической формы и приблизительно одинаковых размеров. В растворе (I) все молекулы неполярны, и, как мы и предсказывали, объем смешения отрицателен. В другом крайнем случае (раствор V) имеются сильно полярные молекулы, и объем смешения положителен. Остальные растворы обнаруживают промежуточные свойства.

Рассмотренный метод позволяет вычислять, исходя из межмолекулярных сил, и другие избыточные функции. Заметим, что избыточная энтропия смешения тесно связана с избыточным объемом и с изменением свободного объема в растворе в зависимости от состава. Здесь мы не будем, однако, входить в детальное обсуждение этого вопроса.

§ 4. АТЕРМАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ. ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ МОЛЕКУЛ НА СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Известны растворы, характеризующиеся большими отклонениями от закона Рауля, теплота смешения в которых практически равна нулю или, во всяком случае, слишком мала, чтобы объяснить ею наблюдаемые отклонения от идеальности. К ним относятся растворы цепочкообразных молекул, молекулярный вес которых сильно отличается от молекулярного веса растворителя. Системы подобного рода начиная с 1935 г. явились

[1] V. Mathot, A. Desmyter. J. Chem. Phys., 21, 782 (1953).

предметом целой серии интересных исследований Мейера и его сотрудников [1]. Они измерили g^E, h^E и Ts^E в следующих системах:

бутилвалерианат (C_9) — бензол,
бутилвалерианат — пропилбромид,
дибутилсебацинат (C_{18}) — бензол,
дибутилсебацинат — пропилбромид.

В дальнейшем в этом параграфе мы будем обозначать эти системы для краткости соответственно В — Б, В — П, С — Б и С — П.

Все эти растворы характеризуются почти одинаковыми свойствами: коэффициенты активности в них меньше единицы, и теплоты смешения,

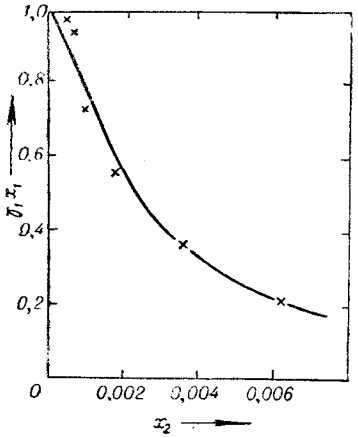


Рис. 25.5. Активность толуола в толуольных растворах каучука.

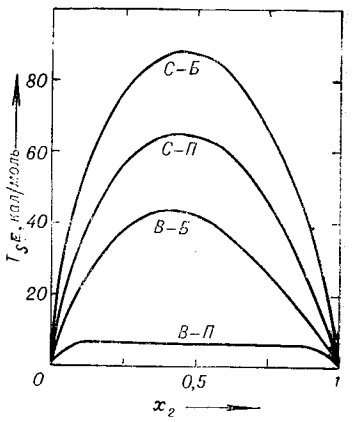


Рис. 25.6. Избыточная энтропия.
В — Б: бензол (1) — бутилвалерианат (2) (C_9); В — П: пропилбромид (1) —бутилвалерианат (2) (C_9); С — Б: бензол (1) — дибутилсебацинат (2) (C_{18}); С — П: пропилбромид (1) — дибутилсебацинат (2) (C_{18}).

измеренные калориметрически или определенные по температурной зависимости коэффициентов активности, слишком малы, чтобы объяснить ими более чем очень малую долю наблюдаемых отрицательных отклонений.

В еще большей степени подобные свойства присущи растворам макромолекул в растворителе с малым молекулярным весом. На рис. 25.5 показана зависимость активности толуола в системе толуол — каучук от концентрации каучука. Активность толуола была определена из данных о давлении пара [2]. Экспериментальные точки соответствуют $\gamma_1 \ll 1$, и крутизна кривой особенно поражает, если учесть масштаб по оси абсцисс. Из измерений осмотического давления в этих растворах при разных температурах можно рассчитать изменение $\ln \gamma$ с T и, следовательно, теплоту растворения толуола в растворе h_1^M (см. (24.14)). Найденная таким способом величина очень мала и не может объяснить наблюдаемые отклонения от поведения идеальных растворов.

В последнее время проведены и другие измерения подобного рода [3]. Во всех таких системах

$$|h^E| \ll |g^E| \quad \text{и} \quad g^E < 0,$$

[1] См. K. H. Meyer, A. van der Wyk. Helv. Chim. Acta, 27, 845 (1944).
[2] K. H. Meyer, E. Wolff, C. H. Boissonnas. Helv. Chim. Acta, 23, 430 (1940).
[3] См., например, G. G e e в Advances in Colloid Science, vol. II (N. Y., 1946).

и, поскольку $g^E = h^E - Ts^E$, то s^E должна быть положительна и

$$Ts^E \gg h^E,$$

т. е. энтропийная составляющая превышает тепловую и определяет знак и величину отклонения от идеальности. С молекулярной точки зрения эти растворы характеризуются большим различием в размерах молекул компонентов раствора. Было также найдено, что избыточная энтропия возрастает при увеличении различия в длине цепи молекул компонентов, как это показано на рис. 25.6, на примере систем В — Б, В — П, С — Б и С — П.

Прежде чем перейти к теоретическому истолкованию этих результатов, введем понятие о некоторых геометрических параметрах, которые понадобятся нам в дальнейшем. Мы снова будем рассматривать раствор как квазикристаллическую решетку (см. гл. XXIV, § 4) с координационным числом z, но теперь мы будем считать, что, в то время как одна молекула компонента А занимает в решетке один узел, молекула В занимает в ней r узлов. Число контактов молекулы В с ближайшими соседними молекулами обозначим через qz [1].

Связь между q и r зависит от геометрии молекулы. В молекуле с *неразветвленной цепью* имеется $(r-2)$ внутренних звена, каждое из которых имеет $(z-2)$ контактов с ближайшими соседями, и два звена с $(z-1)$ контактами, что дает всего $(r-2)(z-2)+2(z-1)$ контактов. Таким образом,

$$qz = r(z-2)+2. \tag{25.33}$$

Для молекулы с *разветвленной цепью* контактов будет на один меньше в каждой точке разветвления и на один больше в конце каждой боковой цепи, и, следовательно, qz для них также определяется (25.33).

Замкнутые (*циклические*) *цепи* не имеют концевых звеньев, так что

$$qz = r(z-2). \tag{25.34}$$

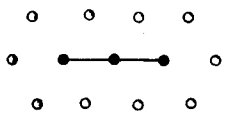
Во всех трех случаях, при достаточно больших r, величина q пропорциональна r, так как

$$\lim_{r\to\infty}\frac{q}{r} = 1 - \frac{2}{z}. \tag{25.35}$$

У более *компактных* молекул, имеющих, например, форму диска или сферы, отношение q/r будет меньше. У *сферической* молекулы при $r \to \infty$ число ближайших соседей становится пренебрежимо малым по сравнению с r, и

$$\lim_{r\to\infty}\frac{q}{r} = 0. \tag{25.36}$$

Следующие схемы иллюстрируют применение формул (25.33) и (25.34) на примере двумерной решетки с $z = 6$. Линейная тримерная молекула



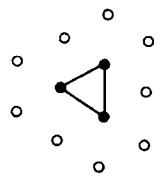
[1] E. A. Guggenheim. Proc. Roy. Soc., A183, 203 (1944), Mixtures (Oxford, 1952); A. R. Miller. Proc. Camb. Phil. Soc., 43, 422 (1947); V. Mathot. J. Chim. Phys., 47, 384 (1950).

в соответствии с (25.33) образует 14 контактов с ближайшими соседями ($qz = 14$). Следовательно,

$$q = \frac{14}{6} = \frac{7}{3}.$$

Не следует, очевидно, смешивать число соседей молекулы (равное в данном случае 10) с числом ее контактов с ближайшими соседями.

Для треугольного тримера



$$qz = 12 \quad \text{и} \quad q = \frac{12}{6} = 2.$$

Отклонения от законов идеальных растворов существенно зависят от значений параметров r и q.

Задача теории подобных растворов заключается в том, чтобы подсчитать число конфигураций, т. е. распространить уравнение (20.19) на случай, когда молекулы двух компонентов различаются по размеру или по

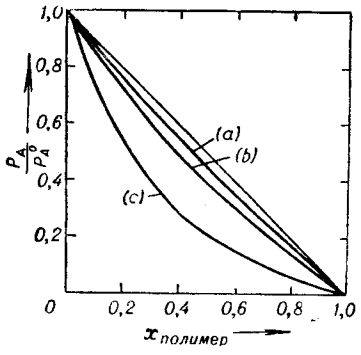


Рис. 25.7. Давление пара, рассчитанное по уравнению (25.37):

(a) $r = 2$; (b) $r = 3$; (c) $r = 10$.

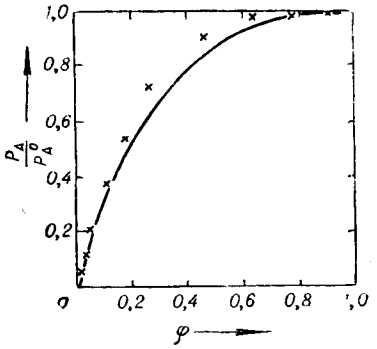


Рис. 25.8. Давление пара бензола над бензольными растворами каучука [по G. Gee, L. R. G. Treloar. Trans. Faraday, Soc., 38, 147 (1942)].

ф— объемная доля бензола; ×—экспериментальные точки; —— рассчитано по уравнению (25.37).

форме. Ограничимся вначале обсуждением растворов цепочечных молекул (разветвленных и неразветвленных) и исключим из рассмотрения циклические и компактные молекулы.

В случае атермальных растворов или растворов, в которых теплота смешения достаточно мала, статистические методы приводят к следующему приближенному выражению для избыточной энтропии [1]:

[1] Ср. A. R. Mililer, Theorie of solutions of high polymers (Oxford, 1959). [В формулы оставшейся части этого параграфа в оригинале вкрались ошибки. Нами произведены необходимые исправления в соответствии с работой Миллера. При переход к $z \to \infty$ учтено, что

$$\lim_{z\to\infty}\left(1+\frac{a}{\frac{1}{2}z}\right)^{1/2z} = e^a \neq 1. \quad (\textit{Прим. ред.})\ ]$$

$$\frac{S^E}{k} = \frac{1}{2} z (N_A + qN_B) \ln (N_A + qN_B) - (N_A + N_B) \ln (N_A + N_B) -$$

$$- (N_A + rN_B) \left(\frac{1}{2} z - 1 \right) \ln (N_A + rN_B) -$$

$$- N_B \left[\frac{1}{2} zq \ln q - \left(\frac{1}{2} z - 1 \right) r \ln r \right]. \qquad (25.37)$$

В довольно грубом приближении можно положить $r \approx q$, что соответствует нереализуемому физически предположению $z \to \infty$, но позволяет упростить уравнение (25.37). Тогда

$$\frac{S^E}{k} = (N_A + N_B) \ln \frac{N_A + rN_B}{N_A + N_B} - N_B \ln r. \qquad (25.38)$$

Из (25.38) следует, что избыточная энтропия *положительна*. Это означает, что число конфигураций в данном случае намного больше, чем определяемое (20.19) число конфигураций в идеальном растворе.

Исходя из (25.37), можно вычислить коэффициенты активности, так как в атермальных растворах в соответствии с (24.12)

$$RT \ln \gamma_i = \frac{\partial G^E}{\partial n_i} = - T \frac{\partial S^E}{\partial n_i}. \qquad (25.39)$$

Используя также (25.33), получим [1]:

$$\left.\begin{aligned} \gamma_A &= \frac{(N_A + N_B)\,(N_A + rN_B)^{1/2 z - 1}}{(N_A + qN_B)^{1/2 z}}; \\ \gamma_B &= \frac{(N_A + N_B)\,(N_A + rN_B)^{\left(\frac{1}{2} z - 1\right) r}}{(N_A + qN_B)^{\frac{1}{2} r z q}} \cdot \frac{q^{\frac{1}{2} zq}}{r^{\left(\frac{1}{2} z - 1\right) r}}. \end{aligned}\right\} \qquad (25.40)$$

При $z \to \infty$ эти уравнения принимают вид:

$$\gamma_A = \frac{N_A + N_B}{N_A + rN_B} \cdot e^{\frac{(r-1) N_B}{N_A + rN_B}}; \quad \gamma_B = \frac{N_A + N_B}{N_A + rN_B} \cdot r e^{-\frac{(r-1) N_A}{N_A + rN_B}}. \qquad (25.41)$$

Отвечающие этим уравнениям коэффициенты активности обоих компонентов меньше единицы. Пользуясь (25.40) и (21.34), легко вычислить парциальные давления паров A и B. Результаты такого расчета приведены на рис. 25.7. Они показывают, насколько сильно отрицательные отклонения от закона Рауля зависят от различия в размерах молекул.

На рис. 25.8 представлено давление пара бензола в системе бензол — каучук в зависимости от объемной доли бензола, определяемой формулой

$$\varphi = \frac{N_A}{N_A + rN_B}. \qquad (25.42)$$

Рассчитанная кривая удовлетворительно согласуется с опытом.

§ 5. ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ МОЛЕКУЛ

В предыдущем параграфе мы ограничились рассмотрением случая цепочечных молекул, для которых связь между q и r определяется уравнением (25.33). Для более компактных дискообразных или сферических

[1] Miller, цит. выше, стр. 66.

молекул значение q при том же значении r будет меньше рассчитанного по этому уравнению.

Хотя общая статистическая теория растворов молекул такого вида еще не разработана, можно показать, что уменьшение q понижает избыточную энтропию [1]. Отклонения от идеальности при этом уменьшаются, но остаются отрицательными. Подобные эффекты наблюдались в растворах макромолекул различной формы с одинаковым молекулярным весом. Отклонения от идеальности в растворах цепочечных молекул оказываются значительно большими, чем в растворах молекул, имеющих сферическую форму [2].

Необходимо отметить, что если цепная молекула соприкасается сама с собой в своих конечных звеньях или в каких-либо промежуточных точках, то это также уменьшает q. Формулы предыдущего параграфа не применимы к длинным цепным молекулам, если не принята во внимание их способность изгибаться [3].

Наконец, для двух компонентов с молекулами приблизительно одинакового размера, но разной формы

$$r_A = r_B, \text{ но } q_A \neq q_B, \tag{25.43}$$

и конфигурационная энтропия лишь незначительно отличается от идеального значения [4].

§ 6. ИЗБЫТОЧНАЯ ЭНТРОПИЯ В РАСТВОРАХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Уравнение (25.37) объясняет существование положительной избыточной энтропии смешения в растворах, упомянутых в § 3. Растворы *н*-гептан — *н*-гексадекан (см. гл. XXIV, § 4) или бензол — дифенил [5] также обладают избыточной энтропией, по порядку величины согласующейся с (25.37).

Совсем по-другому ведет себя система *н*-октан — тетраэтилметан. В этом случае $r_A \approx r_B$, и конфигурационная энтропия близка к идеальной. Вместе с тем наблюдаемая избыточная энтропия по порядку величины близка к избыточной энтропии в системе бензол — дифенил, но *отрицательна*; конфигурационная же энтропия всегда положительна. Поэтому истолкование избыточной энтропии в системах подобного рода должно быть иным. Возможно, здесь играет существенную роль то обстоятельство, что вследствие резко различающейся симметрии молекул при смешении полностью изменяется характер вращательного и колебательного движений молекул (см. § 2). Результатом этого является изменение вращательной и, возможно, колебательной энтропии, которое и проявляется как избыточная энтропия. Такие системы, как бензол — дифенил, с одной стороны, и *н*-октан — тетраметилметан, с другой, образуют, по-видимому, два предельных типа растворов, между которыми имеется целый ряд промежуточных случаев.

---

[1] V. Mathot, Thesis (Brussels, 1949); E. A. Guggenheim, M. L. McGlashan. Proc. Roy. Soc., **A203**, 435 (1950).

[2] V. Schultz. Z. Naturforsch., 2a, **27**, 348, 411 (1947); M. Huggins. J. Chim. Phys., **44**, 9 (1947); B. Zimm. J. Chem. Phys., **14**, 164 (1946).

[3] A. J. Staverman. Rec. Trav. Chim., **69**, 163 (1950).

[4] V. Mathot. Bull. Soc. Chim. Belg., **59**, 111 (1950).

[5] H. Tompa J. Chem. Phys., **16**, 292 (1948); J. H. Baxendale, B. V. Enüstün, Phil. Trans. Roy. Soc., **243**, 182 (1951); D. H. Everett, M. F. Penney. Proc. Roy. Soc., **A212**, 164 (1952).

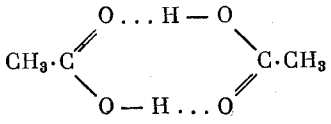
ГЛАВА XXVI

АССОЦИИРОВАННЫЕ РАСТВОРЫ

§ 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АССОЦИИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ

В предыдущей главе мы рассмотрели системы, в которых теплота смешения была или пренебрежимо мала (атермальные растворы), или близка по порядку величины к тепловой энергии (регулярные растворы). Теперь мы рассмотрим обширный класс растворов, в которых теплота смешения достигает гораздо бо́льших значений.

В качестве первого примера рассмотрим раствор, содержащий уксусную кислоту. Если две молекулы уксусной кислоты находятся на небольшом расстоянии друг от друга, они всегда будут так или иначе взаимодействовать между собой. Эта энергия взаимодействия будет особенно велика, если водород каждой из гидроксильных групп, несущий положительный заряд, непосредственно примыкает к электроотрицательному атому кислорода, т. е. если осуществляется конфигурация



Энергия такого взаимодействия намного больше тепловой (около 8000 *кал/моль* по сравнению с 600 *кал/моль*), вследствие чего подобная конфигурация оказывается относительно устойчивой.

Образование этой устойчивой конфигурации приводит к ограничению вращательных степеней свободы каждой из молекул кислоты; более того, спектроскопически показано, что при этом изменяются также и некоторые из внутренних колебательных движений [1]. Следовательно, взаимодействие между этими молекулами изменяет и вращательное и колебательное состояния каждой из них. В общем, в растворе можно различать молекулы двух видов:

а) молекулы, на вращения и колебания которых не повлияли соседние молекулы; будем называть их *свободными молекулами*, или *мономолекулами*;

б) молекулы, вращательное и колебательное состояния которых изменились под воздействием соседних молекул; эти молекулы назовем ассоциированными; они образуют *ассоциативные комплексы.*

---

[1] Ср. R. M. Badger, S. H. Bauer, J. Chem. Phys., **5**, 605 (1937).

Из приведенного определения *ассоциативных комплексов* следует, что ожидать их образования можно только в растворах, содержащих молекулы со значительными электрическими зарядами, расположенными вблизи поверхности молекулы. К ним относятся молекулы, имеющие группы NH_2, OH и т. д. Растворы, содержащие молекулы такого рода, будем называть *ассоциированными растворами.*

§ 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АССОЦИИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ

Рассмотрим ассоциированный раствор компонентов A и B. Предположим, что в растворе существуют комплексы A_i, образовавшиеся из i мономолекул A (i может быть равно 1, 2, 3, ...), комплексы B_i и, наконец, комплексы A_iB_j, образовавшиеся в результате ассоциации i молекул A и j молекул B. Если общие числа молей A и B в растворе равны n_A и n_B, а числа молей различных фактически присутствующих в растворе комплексов равны n_{A_i}, n_{B_i}, $n_{A_iB_j}$, то

$$\left.\begin{aligned} n_A &= \sum_i i n_{A_i} + \sum_i \sum_j i n_{A_iB_j}; \\ n_B &= \sum_i i n_{B_i} + \sum_i \sum_j j n_{A_iB_j}. \end{aligned}\right\} \qquad (26.1)$$

В частности, если ассоциированы только молекулы A, то (26.1) сводится к

$$n_A = \sum_i i n_{A_i}, \qquad (26.2)$$

а если ни A, ни B не ассоциируют с подобными себе молекулами, но образуют комплекс AB, то

$$n_A = n_{A_1} + n_{AB}; \qquad n_B = n_{B_1} + n_{AB}. \qquad (26.3)$$

Обозначим химические потенциалы комплексов в растворе через μ_{A_i}, μ_{B_i}, $\mu_{A_iB_j}$, а макроскопические химические потенциалы компонентов A и B через μ_A, μ_B и попытаемся установить связь между ними. Комплексы находятся в равновесии между собой и с мономерами A_1 и B_1. Возможные реакции между этими частицами можно представить уравнениями

$$A_i = iA_1; \qquad B_i = iB_1; \qquad A_iB_j = iA_1 + jB_1,$$

и при равновесии должны соблюдаться условия

$$\mu_{A_i} = i\mu_{A_1}; \quad \mu_{B_i} = i\mu_{B_1}; \quad \mu_{A_iB_j} = i\mu_{A_1} + j\mu_{B_1}. \qquad (26.4)$$

Запишем полный дифференциал G (6.19) при постоянных T и p для ассоциированной системы и будем рассматривать ее как смесь различных комплексов. Используя (26.1) и (26.4), получим

$$\begin{aligned} \delta G &= \sum_i \mu_{A_i} \delta n_{A_i} + \sum_i \mu_{B_i} \delta n_{B_i} + \sum_i \sum_j \mu_{A_iB_j} \delta n_{A_iB_j} = \\ &= \mu_{A_1} \sum_i i \delta n_{A_i} + \mu_{B_1} \sum_i \delta n_{B_i} + \mu_{A_1} \sum_i \sum_j i \delta n_{A_iB_j} + \\ &\quad + \mu_{B_1} \sum_i \sum_j j \delta n_{A_iB_j} = \mu_{A_1} \delta n_A + \mu_{B_1} \delta n_B. \end{aligned} \qquad (26.5)$$

С другой стороны, для любой двойной системы при постоянных T и p

$$\delta G = \mu_A \delta n_A + \mu_B \delta n_B. \tag{26.6}$$

Эти два уравнения должны быть тождественны при любых значениях δn_A и δn_B, поэтому необходимо, чтобы

$$\mu_A = \mu_{A_1}; \qquad \mu_B = \mu_{B_1}. \tag{26.7}$$

Таким образом, макроскопические химические потенциалы μ_A и μ_B равны химическим потенциалам мономерных молекул. Этот результат совершенно не зависит от каких-либо предположений о характере ассоциации. Он одинаково верен как для ассоциированных растворов, так и для ассоциированных газов (например, для паров уксусной кислоты) и основывается лишь на допущении о том, что комплексы находятся в термодинамическом равновесии друг с другом.

Из опыта известно, что в ассоциированных растворах отклонения от идеальности весьма велики, и кажется разумным приписать по крайней мере бо́льшую часть этих отклонений взаимодействиям, приводящим к образованию ассоциированных комплексов.

Если считать, что раствор состоит из мономерных молекул и комплексов, то тем самым, согласно определению, мы уже исключаем из рассмотрения те взаимодействия между различными видами молекул, которые достаточно сильны, чтобы привести к ассоциации. Действительно, если одна из молекул i-комплекса настолько сильно взаимодействует с j-комплексом, что при этом изменяются вращательное и колебательное состояния взаимодействующих молекул, то по определению это означает, что в растворе образовался комплекс $(i + j)$. Отсюда следует, что система мономер — комплекс должна быть приблизительно идеальной, поскольку между образующими ее частицами действуют лишь обычные межмолекулярные силы.

Пренебрегая отклонениями от идеальности, обусловленными различием в размерах и форме комплексов и мономеров (см. § 4), мы приходим к модели *идеального ассоциировачного раствора.* По определению это — раствор, который, если его рассматривать как смесь мономерных молекул и комплексов, является идеальным при всех концентрациях. Химические потенциалы мономерных молекул в таком растворе определяются уравнениями

$$\left.\begin{aligned} \mu_{A_1} &= \mu_{A_1}(T, p) + \mathbf{R}T \ln x_{A_1}; \\ \mu_{B_1} &= \overset{\ominus}{\mu}_{B_1}(T, p) + \mathbf{R}T \ln x_{B_1}, \end{aligned}\right\} \tag{26.8}$$

где x_{A_1} и x_{B_1} — *эффективные* мольные доли мономеров A и B, т. е.

$$\left.\begin{aligned} x_{A_1} &= \frac{n_{A_1}}{\sum\limits_i n_{A_i} + \sum\limits_i n_{B_i} + \sum\limits_i \sum\limits_j n_{A_i B_j}}; \\ x_{B_1} &= \frac{n_{B_1}}{\sum\limits_i n_{A_i} + \sum\limits_i n_{B_i} + \sum\limits_i \sum\limits_j n_{A_i B_j}}. \end{aligned}\right\} \tag{26.9}$$

Из (26.7) следует (ср. 7.63), что

$$\left.\begin{aligned} \overset{\ominus}{\mu}_A + \mathbf{R}T\ln x_A\gamma_B &= \overset{\ominus}{\mu}_{A_1} + \mathbf{R}T\ln x_{A_1};\\ \overset{\ominus}{\mu}_B + \mathbf{R}T\ln x_B\gamma_B &= \overset{\ominus}{\mu}_{B_1} + \mathbf{R}T\ln x_{B_1}, \end{aligned}\right\} \qquad (26.10)$$

откуда

$$\gamma_A = \frac{x_{A_1}}{x_A}\exp\left\{\frac{\overset{\ominus}{\mu}_{A_1} - \overset{\ominus}{\mu}_A}{\mathbf{R}T}\right\}; \qquad \gamma_B = \frac{x_{B_1}}{x_B}\exp\left\{\frac{\overset{\ominus}{\mu}_{B_1} - \overset{\ominus}{\mu}_B}{\mathbf{R}T}\right\}. \qquad (26.11)$$

При $x_A \to 1$ эффективная мольная доля мономерных молекул стремится к определенному пределу $x^0_{A_1}$ — мольной доле мономеров в чистой жидкости, которая зависит лишь от давления и температуры. В то же время в симметричной системе сравнения γ_A стремится к единице. Поэтому

$$x^0_{A_1} = \exp\left\{-\left(\frac{\overset{\ominus}{\mu}_{A_1} - \overset{\ominus}{\mu}_A}{\mathbf{R}T}\right)\right\},$$

и (26.11) можно записать в виде

$$\gamma_A = \frac{1}{x^0_{A_1}}\frac{x_{A_1}}{x_A}. \qquad (26.12)$$

Таким же образом

$$\gamma_B = \frac{1}{x^0_{B_1}}\frac{x_{B_1}}{x_B}. \qquad (26.12')$$

Если ассоциированы молекулы только одного компонента А (что наблюдается, например, в системе этанол — четыреххлористый углерод), то удобнее в качестве системы сравнения использовать предельно разбавленный раствор А в В. При $x_A \to 0$ $x_{A_1}/x_A \to 1$, и А присутствует в растворе только в виде мономеров. Следовательно, в этой системе сравнения $\overset{\ominus}{\mu}_{A_1} = \overset{\ominus}{\mu}_A$ и в соответствии с (26.11)

$$\overset{*}{\gamma}_A = \frac{x_{A_1}}{x_A} = x^0_{A_1}\gamma_A. \qquad (26.13)$$

С другой стороны, когда $x_B \to 1$, то $\overset{*}{\gamma}_B \to 1$ и $x_{B_1} \to 1$, и, следовательно,

$$\overset{*}{\gamma}_B = \frac{x_{B_1}}{x_B} = \gamma_B. \qquad (26.13')$$

Мольная доля мономера B_1 в данном случае равна

$$x_{B_1} = \frac{n_B}{\sum\limits_i n_{A_i} + n_B},$$

и для коэффициента активности В, в связи с (26.13'), можно записать

$$\overset{*}{\gamma}_B = \frac{n_A + n_B}{\sum\limits_i n_{A_i} + n_B}. \qquad (26.13'')$$

Рассмотрим теперь параметры, определяющие коэффициенты γ_A и γ_B в симметричной системе сравнения. Подставив (26.9) в (26.12), получим

$$\gamma_A = \frac{1}{x^0_{A_1}} \frac{n_{A_1}}{n_A} \frac{n_A + n_B}{\sum\limits_i n_{A_i} + \sum\limits_i n_{B_i} + \sum\limits_i \sum\limits_j n_{A_i B_j}} = \frac{1}{x^0_{A_1}} - \beta_A \chi_{AB} \quad (26.14)$$

и, аналогично,

$$\gamma_B = \frac{1}{x^0_{B_1}} - \beta_B \chi_{AB}. \quad (26.15)$$

В этих уравнениях β_A и β_B — доли молекул A и B, существующих в растворе в виде мономеров, т. е.

$$\beta_A = \frac{n_{A_1}}{n_A}; \qquad \beta_B = \frac{n_{B_1}}{n_B}, \quad (26.16)$$

а χ_{AB} можно рассматривать как *среднее число частиц на комплекс*; оно равно общему числу молекул A и B, деленному на число всех комплексов:

$$\chi_{AB} = \frac{n_A + n_B}{\sum\limits_i n_{A_i} + \sum\limits_i n_{B_i} + \sum\limits_i \sum\limits_j n_{A_i B_j}}. \quad (26.17)$$

Таким образом, коэффициенты активности в ассоциированном растворе определяются параметрами β_A, β_B и χ_{AB} независимо от того, каким способом осуществляется ассоциация. Необходимо лишь допустить, что *смесь комплексов* образует идеальный раствор.

Рассмотрим сначала частный случай, когда ассоциирован только компонент A. Вместо (26.17) введем χ_A — среднюю степень ассоциации молекул A:

$$\chi_A = \frac{\sum\limits_i i n_{A_i}}{\sum\limits_i n_{A_i}} = \frac{n_A}{\sum\limits_i n_{A_i}}. \quad (26.18)$$

Эта величина связана с χ_{AB} простым соотношением

$$\chi_{AB} = \frac{n_A + n_B}{\frac{n_A}{\chi_A} + n_B} = \frac{1}{\frac{x_A}{\chi_A} + x_B}. \quad (26.19)$$

Уравнения (26.14) и (26.15) теперь принимают вид

$$\gamma_A = \frac{1}{x^0_{A_1}} \beta_A \frac{1}{\frac{x_A}{\chi_A} + x_B}; \qquad \gamma_B = \frac{1}{\frac{x_A}{\chi_A} + x_B}. \quad (26.20)$$

Из (26.20) видно, что

$$\gamma_B > 1,$$

и, следовательно, системы такого рода характеризуются *положительными* отклонениями от закона Рауля.

Как уже упоминалось выше, для таких систем удобнее использовать несимметричную систему сравнения, соответствующую предельно разбавленному раствору A в B. Сочетая (26.20), (26.13) и (26.13′), получим

$$\overset{*}{\gamma}_A = \beta_A \frac{1}{\frac{x_A}{\chi_A} + x_B}; \qquad \overset{*}{\gamma}_B = \frac{1}{\frac{x_A}{\chi_A} + x_B}, \tag{26.21}$$

что приводит к следующему замечательному соотношению:

$$\frac{\overset{*}{\gamma}_A}{\overset{*}{\gamma}_B} = \beta_A. \tag{26.22}$$

Таким образом, в любом растворе такого типа отношение коэффициентов активности A и B в несимметричной системе сравнения равно доле молекул A, находящихся в мономерном состоянии.

В системах, в которых единственным видом ассоциации является ассоциация между различными молекулами (например, в системе хлороформ — этиловый эфир), $x^0_{A_1} = x^0_{B_1} = 1$ и в соответствии с (26.14) и (26.15)

$$\gamma_A = \beta_A \chi_{AB}; \qquad \gamma_B = \beta_B \chi_{AB}. \tag{26.23}$$

Отметим, что при сильной взаимной ассоциации β_A и β_B могут стремиться к нулю, тогда как χ_{AB} не равно нулю. Например, если в результате ассоциации образуется один комплекс A_3B, то n_{A_1} и n_{B_1} могут одновременно приближаться к нулю, в то время как χ_{AB} будет равно четырем. Следовательно, γ_A и γ_B по мере усиления ассоциации стремятся к нулю, т. е. этому случаю соответствуют *отрицательные* отклонения от закона Рауля.

§ 3. КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АССОЦИИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ

Выводы предыдущего параграфа можно проверить, сравнивая термодинамические и спектроскопические свойства ассоциированных растворов. Рассмотрим, например, раствор этилового спирта в четыреххлористом углероде. Валентные колебания группы OH в зависимости от того, входит ли она в молекулу мономера или в состав ассоциативного комплекса, проявляются в виде двух отличающихся друг от друга полос в инфракрасном спектре поглощения. Следовательно, посредством измерений интенсивности колебательных полос OH можно определить долю молекул спирта, находящихся в мономерном состоянии [1]. Это означает, что уравнение (26.22) можно проверить, сравнивая значения β_A, определенные спектроскопически, с отношениями $\overset{*}{\gamma}_A / \overset{*}{\gamma}_B$ найденными обычными термодинамическими методами [2]. Экспериментальные данные, необходимые для проверки этого уравнения, имеются для систем метанол — четыреххлористый углерод (рис. 26.1), этанол — четыреххлористый углерод, третичный

---

[1] J. Errera, H. Sack. Trans. Faraday, Soc., **34**, 728 (1938); J. Errera, H. Sack, R. Gaspart. J. Chem. Phys., 8, 63 (1940); I. Prigogine. Mem. Ac. Roy. Belg. (Cl. Sc); **20**, part 2 (1943). Mecke, J. Kreuger. Zeit. physik. Chem., **B49**, 313 (1941); R. Mecke, H. Kempter. Naturwiss., **27**, 583 (1939); E. G. Hoffman. Zeit. physik. Chem., **B53**, 179 (1943). [Для этой цели в настоящее время можно также использовать спектры ЯМР. (*Прим. ред.*)]

[2] R. Mecke. Z. Electrochem., **52**, 107 (1948); I. Prigogine, V. Mathot, A. Desmyter. Bull. Soc. Chim. Belg., **58**, 547 (1949).

бутиловый спирт — четыреххлористый углерод, третичный бутиловый спирт — сероуглерод, третичный бутиловый спирт — циклогексан, бензиловый спирт — четыреххлористый углерод [1].

Из рис. 26.1 видно, что уравнение (26.22) выполняется весьма точно и что отклонения от идеальности могут быть почти полностью объяснены образованием комплексов. Тщательное сопоставление имеющихся данных показывает, однако, что при очень высокой концентрации спирта β систематически превышает γ_A^* / γ_B^* (за исключением системы этанол — четыреххлористый углерод). Интересно оценить влияние этого отклонения на избыточную свободную энергию g^E (24.2). Избыточную энергию можно разделить на две части, первая из которых обусловлена образованием комплексов, а вторая соответствует всем остальным причинам:

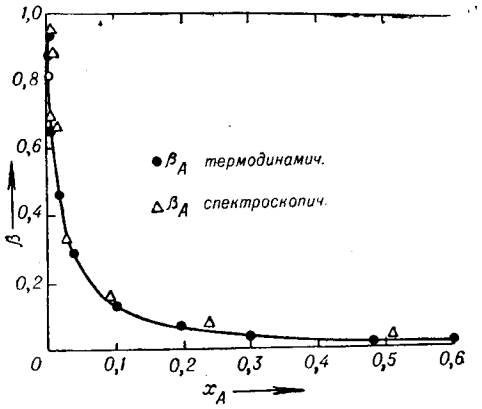


Рис. 26.1. Проверка уравнения (26.22) на примере системы метиловый спирт (А) — четыреххлористый углерод (В).
● — β_A (термодинамич.; Niini, Ann. Acad. Sci. Fenn., **A55**, 8 (1940); △ — β_A (спектроскопич.; E. G. Hoffman, цит. ранее).

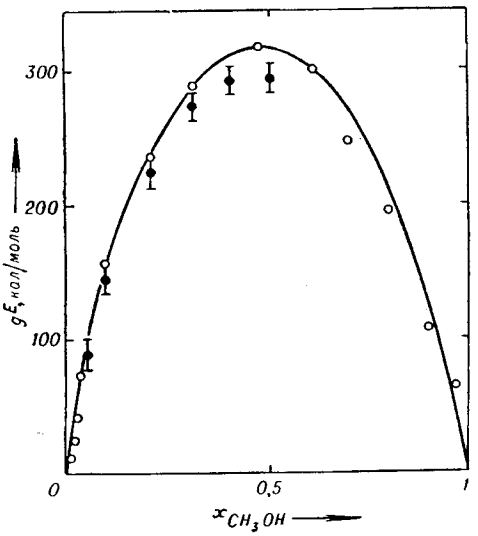


Рис. 26.2. Избыточная свободная энергия в системе метиловый спирт—четыреххлористый углерод.
○ — g^E; ● — g^E_{acc}.

$$g^E = g^E_{\text{acc}} + g^E_{\text{ост}}. \tag{26.24}$$

Введем коэффициенты активности γ''_A и γ''_B, соответствующие $g^E_{\text{ост}}$:

$$g^E_{\text{ост}} = x_A RT \ln \gamma''_A + x_B RT \ln \gamma''_B. \tag{26.25}$$

Логарифмы γ''_A и γ''_B, как и в (21.50), можно представить в виде степенных рядов по мольным долям, причем в рассматриваемом случае мы ограничимся кубическими членами. Тогда

$$\left.\begin{aligned} \ln \gamma''_A &= \alpha_2 x_B^2 + \alpha_3 x_B^3; \\ \ln \gamma''_B &= \left(\alpha_2 + \frac{3}{2}\alpha_3\right) x_A^2 - \alpha_3 x_A^3, \end{aligned}\right\} \tag{26.26}$$

[1] I. Prigogine, V. Mathot, A. Desmyter, цит. выше; I. Prigogine, A. Desmyter. Trans. Faraday Soc., **47**, 1137 (1951).

откуда

$$g^E_{\text{ост}} = \mathbf{R}Tx_Ax_B\left[\alpha_2 + \frac{\alpha_3}{2}(1+x_B)\right]. \qquad (26.27)$$

Параметры α_2 и α_3 можно найти следующим образом. Выбирая в качестве системы сравнения очень разбавленный раствор А в В, используя (26.26) [1] и принимая во внимание очевидное соотношение

$$\frac{\gamma^*_A}{\gamma^*_B} = \left(\frac{\gamma'^*_A}{\gamma'^*_B}\right)\left(\frac{\gamma''^*_A}{\gamma''^*_B}\right) = \beta\left(\frac{\gamma''^*_A}{\gamma''^*_B}\right),$$

получим

$$\ln\frac{\gamma^*_A}{\gamma^*_B} = \ln\beta - (2\alpha_2 + 3\alpha_3)x_A + \frac{3}{2}\alpha_2 x_A^2. \qquad (26.28)$$

Если значения γ^*_A/γ^*_B и β известны из опыта, можно определить α_2 и α_3. Подставляя эти величины в (26.27), найдем $g^E_{\text{ост}}$. На рис. 26.2 изображены g^E и $g^E_{\text{ост}}$ для системы метанол — четыреххлористый углерод при 20°. Большая часть g^E обусловлена, таким образом, ассоциацией, а остаточный вклад связан, по-видимому, с эффектами, обусловленными дисперсионными силами, подобными тем, которые определяют свойства регулярных растворов.

§ 4. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНИМОСТИ МОДЕЛИ ИДЕАЛЬНОГО АССОЦИИРОВАННОГО РАСТВОРА

Изложенная в предыдущем параграфе модель идеального ассоциированного раствора является предельным случаем и нуждается поэтому в некоторых поправках. Во-первых, видно, что уравнения для коэффициентов активности (26.14) и (26.15) приводят к следующему выражению для избыточной свободной энергии:

$$g^E = x_A\mathbf{R}T\ln\frac{\beta_A\chi_{AB}}{x^0_{A_1}} + x_B\mathbf{R}T\ln\frac{\beta_B\chi_{AB}}{x^0_{B_1}} =$$

$$= x_A\mathbf{R}T\ln\frac{\beta_A}{x^0_{A_1}} + x_B\mathbf{R}T\ln\frac{\beta_B}{x^0_{B_1}} + \mathbf{R}T\ln\chi_{AB}, \qquad (26.29)$$

откуда теплота смешения равна (см. (24.4)):

$$h^E = -x_A\mathbf{R}T^2\frac{\partial\ln\frac{\beta_A}{x^0_{A_1}}}{\partial T} - x_B\mathbf{R}T^2\frac{\partial\ln\frac{\beta_B}{x^0_{B_1}}}{\partial T} - \mathbf{R}T^2\frac{\partial\ln\chi_{AB}}{\partial T}. \qquad (26.30)$$

Эту теплоту смешения, вычисленную на основе модели идеального ассоциированного раствора, следует интерпретировать как *теплоту реакции* образования или диссоциации комплексов. Помимо этого, необходимо также принять во внимание вклад в теплоту смешения, обусловленный

[1] В этой системе сравнения первое из уравнений (26.26) приобретает вид $\ln\gamma''^*_A = \alpha_2 x_B^2 + \alpha_3 x_B^3 - \alpha_2 - \alpha_3$.

менее интенсивными межмолекулярными силами типа упоминавшихся в конце предыдущего параграфа и не приводящими к образованию комплексов. В простейшем случае этим взаимодействиям в h^E и g^E соответствует дополнительный член вида

$$x_A x_B \alpha, \tag{26.31}$$

и вместо (26.29) необходимо записать [1]

$$g^E = x_A \mathbf{R}T \ln \frac{\beta_A}{x^0_{A_1}} + x_B \mathbf{R}T \ln \frac{\beta_B}{x^0_{B_1}} + \mathbf{R}T \ln \chi_{AB} + x_A x_B \alpha. \tag{26.32}$$

Уравнения для коэффициентов активности при этом принимают вид (ср. (24.12) и (25.7)):

$$\left.\begin{aligned} \mathbf{R}T \ln \gamma_A &= \mathbf{R}T \ln \frac{\beta_A \chi_{AB}}{x^0_{A_1}} + \alpha x_B^2; \\ \mathbf{R}T \ln \gamma_B &= \mathbf{R}T \ln \frac{\beta_B \chi_{AB}}{x^0_{B_1}} + \alpha x_A^2. \end{aligned}\right\} \tag{26.33}$$

Необходимо также ввести поправочный член в энтропию смешения, обусловленный различием в размерах комплексов. Приближенное значение этой поправки можно оценить в том случае, когда ассоциирован только компонент A и комплексы имеют форму цепей. Используя методы, аналогичные применявшимся при выводе уравнения (25.40), можно показать, что (26.21) необходимо заменить на [2]

$$\left.\begin{aligned} \ln \gamma_A^* &= \ln \beta_A + x_A \left(1 - \frac{1}{\chi_A}\right); \\ \ln \gamma_B^* &= x_A \left(1 - \frac{1}{\chi_A}\right), \end{aligned}\right\} \tag{26.34}$$

где принята несимметричная система сравнения. Отметим, что эта поправка не нарушает (26.22), но каждый из коэффициентов активности определяется теперь через β_A и χ_A посредством несколько иных уравнений.

Чтобы рассмотреть этот эффект более детально, введем обозначение

$$\theta \equiv 1 - \frac{1}{\chi_A} \tag{26.35}$$

и разложим $\ln \gamma_B^*$ в ряд по степеням θ. В зависимости от того, будем мы использовать (26.21) или (26.34), мы получим

$$\ln \gamma_B^* = x_A \theta + \frac{1}{2} x_A^2 \theta^2 + \ldots \tag{26.36}$$

или

$$\ln \gamma_B^* = x_A \theta. \tag{26.37}$$

Эти два выражения отличаются только членами второго и более высоких порядков по отношению к θ. В разбавленном растворе A в B различие

[1] Ср. O. Redlich, A. T. Kister. J. Chem. Phys., 15, 849 (1947).
[2] I. Prigogine и др., цит. выше.

в размерах комплексов по сравнению с мономером оказывает лишь ничтожно малое влияние на γ_B^*, так как χ_A близка к единице.

Однако если ассоциация значительна ($\chi_A \to \infty$), этот эффект гораздо больше: простой модели (26.21) соответствует

$$\lim_{\chi_A \to \infty} \gamma_B^* = \frac{1}{1 - x_A}, \tag{26.38}$$

тогда как учет энтропийной поправки приводит к

$$\lim_{\chi_A \to \infty} \gamma_B^* = e^{x_A}. \tag{26.39}$$

Из этих уравнений видно, что при приближении x_A к единице уравнение (26.38) приводит к $\gamma_B^* \to \infty$, тогда как уравнению (26.39) соответствует конечный предел γ_B^*, равный $e = 2,7\ldots$. Иными словами, модель идеального ассоциированного раствора в применении к системам такого рода приводит к положительным отклонениям от идеальности, которые могут стать бесконечными, но если принять, что образующиеся комплексы имеют форму цепей, и учесть различие в размерах комплексов и молекул растворителя, то отклонения от идеальности не могут превышать некоторого предела, соответствующего $\gamma_B^* = e$.

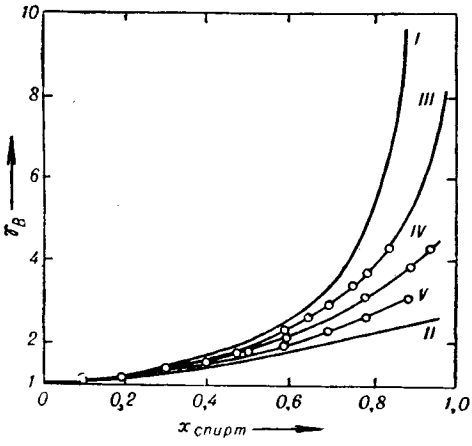


Рис. 26.3. Коэффициенты активности четыреххлористого углерода в системах:

CCl_4 — C_2H_5OH (кривая III);
CCl_4 — CH_3OH (кривая IV);
CCl_4 — C_6H_5OH (кривая V);

кривые I и II соответствуют предельным уравнениям (26.38) и (26.39).

Этот результат объясняется весьма просто. Если пренебречь энтропийной поправкой, ассоциация одного из компонентов раствора приводит к *положительным* отклонениям от закона Рауля. С другой стороны, существование длинных цепей, взятое само по себе, приводит к отрицательным отклонениям от закона Рауля (см. гл. XXV, § 4). Сочетание этих двух факторов создает отклонения, которые, оставаясь еще положительными, в то же время намного меньше предсказанных на основании одного только представления об ассоциации.

Приписывая комплексам форму цепей, мы приходим к максимальному значению энтропийной поправки (ср. гл. XXV, § 4). Комплексам циклической или иной более компактной формы соответствуют результаты, промежуточные между (26.21) и (26.34).

Из рис. 26.3 видно, что в системах метанол — четыреххлористый углерод, этанол — четыреххлористый углерод, бензиловый спирт — четыреххлористый углерод коэффициенты активности четыреххлористого углерода превышают предельное значение, определяемое (26.39). Это свидетельствует о том, что в концентрированных растворах комплексы нельзя рассматривать как простые цепи. Часть их должна иметь форму замкнутых колец или, что более вероятно, образовывать двух- и трехмерные агрегаты.

§ 5. ВИДЫ АССОЦИАЦИИ

В этом параграфе мы рассмотрим системы, в которых ассоциирован только один компонент. Мы будем использовать уравнения (26.21), которые содержат два параметра β_A и χ_A. Как мы уже видели, β_A можно определить спектроскопически, а χ_A обычно рассчитывают по значениям γ_B, полученным из криоскопических измерений (ср. (22.8)).

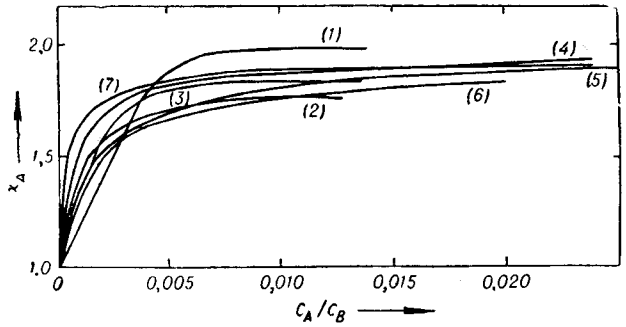


Рис. 26.4. Средняя степень ассоциации χ_A различных кислот в бензоле (по J. Pirotte. Memoire de licence, University of Brussels, 1947—1948).

1 — транс-коричная кислота; *2* — фенилпропионовая кислота; *3* — фенилуксусная кислота; *4* — циклогексанкарбоновая кислота; *5* — бензойная кислота; *6* — *о*-толуиловая кислота; *7* — *м*-толуиловая кислота.

Коэффициенты активности в двойной смеси связаны уравнением (21.45). Подставляя в это уравнение (26.21), получим

$$x_A \frac{\partial \ln \beta_A}{\partial x_A} = \frac{\partial \ln \left(\frac{x_A}{\chi_A} + x_B \right)}{\partial x_A}. \qquad (26.40)$$

Если, например, из спектроскопических данных β_A известна как функция x_A, то это уравнение позволяет рассчитать χ_A. Вспомнив, что $\chi_A \to 1$ при $x_A \to 0$, можно записать (26.40) в интегральной форме

$$\ln \left(\frac{x_A}{\chi_A} + x_B \right) = \int_0^{x_A} x_A \frac{\partial \ln \beta_A}{\partial x_A} dx_A.$$

В очень разбавленных растворах (при $x_A \ll 1$) логарифм можно разложить в ряд, что приводит к

$$\ln \left(\frac{x_A}{\chi_A} + x_B \right) \approx x_A \left(\frac{1}{\chi_A} - 1 \right),$$

откуда

$$\frac{1}{\chi_A} - 1 = \frac{1}{x_A} \int_0^{x_A} x_A \frac{\partial \ln \beta_A}{\partial x_A} dx_A. \qquad (26.41)$$

На рис. 26.4 и 26.5 приведены значения χ_A для растворов кислот, спиртов и фенола в различных растворителях. Для кислот χ_A определялась криоскопически, для спиртов и фенола — из спектроскопических данных.

Бросается в глаза, что поведение кислот резко отличается от поведения спиртов и фенола. У кислот χ_A быстро возрастает до предельного значения, равного приблизительно двум. В то же время у спиртов и фенола χ_A непрерывно возрастает, достигая значений, гораздо больших, чем два, причем вид кривых в этом случае сильно зависит от природы растворителя и температуры.

Эти два вида ассоциации можно приближенно описать, допустив, что в первом случае имеется только один сорт комплексов, обычно бимолекулярных, в то время как во втором случае имеется большое разнообразие комплексов, распределение молекул между которыми зависит от концентрации и температуры.

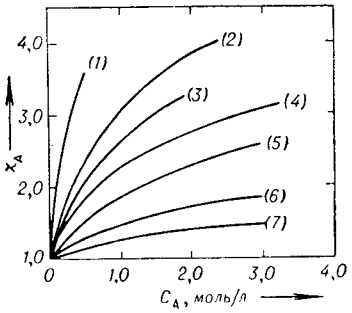


Рис. 26.5. Средняя степень ассоциации χ_A различных спиртов и фенолов (по R. Mecke. Z. Electrochem., **52**, 269 (1948).

1 — фенол в CCl_4 при —20° С; *2* — метиловый спирт в CCl_4 при 20° С; *3* — этиловый спирт в CCl_4 при 20° С; *4* — фенол в CCl_4 при 20° С; *5* — хлорфенол в CCl_4 при 20° С; *6* — фенол в хлорбензоле при 20° С; 7 — фенол в C_6H_6 при 20° С.

После этих общих положений рассмотрим отдельно два случая: ассоциацию, приводящую к образованию одного сорта комплексных молекул, и процессы образования цепеобразных комплексов различного размера.

Образование комплексов только одного сорта [1]

Допустим, что образуется только один сорт комплексных молекул, каждая из которых содержит λ молекул A. Задача сводится, следовательно, к рассмотрению одного равновесия

$$\lambda A = A_\lambda,$$

при котором

$$\mu_{A_\lambda} = \lambda\mu_A. \qquad (26.42)$$

Мы предполагаем, что смесь комплексных и мономерных молекул идеальна. Тогда в растворе, который является настолько разбавленным, что мольные доли можно считать пропорциональными молярным концентрациям (см. (20.47) и (20.70)), закону действующих масс можно придать вид

$$c_{A_\lambda} = K_{c,\lambda} c_{A_1}^{\lambda}, \qquad (26.43)$$

откуда, используя определение χ_A (26.18), получим

$$\left.\begin{aligned} c_A = \sum_i i c_{A_i} &= c_{A_1} + \lambda K_{c,\lambda} c_{A_1}^{\lambda}; \\ \sum_i c_{A_i} = \frac{c_A}{\chi_A} &= c_{A_1} + K_{c,\lambda} c_{A_1}^{\lambda}. \end{aligned}\right\} \qquad (26.44)$$

Вычитая второе из этих уравнений из первого, получим

$$c_A - \frac{c_A}{\chi_A} = (\lambda - 1) K_{c,\lambda} c_{A_1}^{\lambda}; \qquad (26.45)$$

умножение же второго из них на λ и вычитание произведения из первого уравнения приводит к

[1] Ср. J. Kreuzer. Z. physik. Chem., **B53**, 213 (1943). K. L. Wolf. Z. physik. Chem **61**, 191 (1949).

$$c_A - \frac{\lambda c_A}{\chi_A} = -(\lambda - 1)c_{A_1}. \qquad (26.46)$$

Решая (26.46) относительно c_{A_1} и подставляя полученное значение в (26.45), приходим к уравнению [1]

$$\frac{1 - \frac{1}{\chi_A}}{\left(\frac{\lambda}{\chi_A} - 1\right)^{\lambda} c_A^{\lambda-1}} = \frac{K_{c,\lambda}}{(\lambda - 1)^{\lambda-1}}, \qquad (26.47)$$

которое в простейшем случае образования двойных молекул сводится к

$$\frac{1 - \frac{1}{\chi_A}}{\left(\frac{2}{\chi_A} - 1\right)^{2} c_A} = K_{c,2}. \qquad (26.48)$$

Таблица 26.1

Проверка уравнений (26.48) и (26.64) для растворов фенилуксусной кислоты (А) в нитробензоле (В)

c_A, г/100 г нитробензола	ΔT_f	χ_A	$K_{c,2}$ (26.48)	K_c (26.64)
1,126	0,363	1,58	4,5	0,81
3,629	1,069	1,73	4,6	0,46
4,289	1,242	1,75	4,8	0,31
5,426	1,557	1,78	5,2	0,26
8,288	2,323	1,78	3,4	0,17
10,52	2,913	1,80	3,1	0,14
13,41	3,655	1,82	3,4	0,11

В табл. 26.1 приведены данные об ассоциации фенилуксусной кислоты (А) в нитробензоле (В). Значения χ_A вычислены по криоскопическим данным Брауна и Бари [2]. Значения $K_{c,2}$, рассчитанные по (26.48), оказываются достаточно постоянными. Такое поведение, однако, не является типичным. Более обычное поведение иллюстрируется в табл. 26.2. Приве-

Таблица 26.2

Проверка уравнений (26.48) и (26.64) для растворов бензилового спирта (А) в нитробензоле (В)

c_A, г/100 г нитробензола	ΔT_f	χ_A	$K_{c,2}$(26.48)	K_c (26.64)
1,577	0,930	1,085	0,067	0,058
2,694	1,502	1,14	0,078	0,057
4,120	2,152	1,23	0,102	0,070
5,762	2,794	1,30	0,14	0,068
7,396	3,352	1,35	0,15	0,064
9,028	3,852	1,46	0,26	0,074
11,36	4,468	1,53	0,34	0,074

[1] Ср. J. Kreuzer, цит. выше.

[2] F. S. Brown, C. R. Bury. J. Phys. Chem., 30, 694 (1926); ср. W. F. K. Wynne — Jones. G. S. Rushbrooke. Trans. Faraday Soc., 40, 345 (1944).

денные в ней величины $K_{c,2}$ для бензилового спирта в нитробензоле быстро возрастают с увеличением c_A. Подобное же непостоянство $K_{c,2}$ характерно для пропионовой кислоты в нитробензоле и транс-коричной кислоты в бензоле. В этих случаях, по-видимому, существует несколько различных типов комплексов, находящихся в равновесии друг с другом.

Ассоциация с образованием цепей молекул

Рассмотрим теперь ассоциативные комплексы, которые могут содержать переменное число мономерных молекул. Реакции

$$A_1 + A_i = A_{i+1}$$

соответствует константа равновесия

$$\frac{c_{A_{i+1}}}{c_{A_1} c_{A_i}} = K_{c,i}. \tag{26.49}$$

В самом простейшем случае можно предположить, что значение константы $K_{c,i}$ почти не зависит от i, т. е. [1]

$$K_{c,1} \simeq K_{c,2} \simeq \ldots \simeq K_c. \tag{26.50}$$

Тогда

$$c_{A_{i+1}} = c_{A_1} c_{A_i} K_c. \tag{26.51}$$

Начиная с ассоциации в двойные молекулы и затем прилагая это уравнение ко всем последующим процессам присоединения молекулы мономера, получим

$$c_{A_i} = c_{A_1}^i K_c^{i-1}. \tag{26.52}$$

Общая концентрация молекул A равна

$$c_A = \sum_i i c_{A_i} = \sum_i i c_{A_1}^i K_c^{i-1}. \tag{26.53}$$

Введя обозначение

$$y = c_{A_1} K_c, \tag{26.54}$$

получим

$$\frac{c_A}{c_{A_1}} = \sum_i i y^{i-1} = \frac{d}{dy} \sum_i y^i. \tag{26.55}$$

Как следует из (26.49), y является безразмерной величиной. Допустим, что y всегда меньше единицы. Тогда можно использовать хорошо известное свойство геометрической прогрессии

$$\sum_{i=1}^{\infty} y^i = \frac{y}{1-y}, \quad y < 1, \tag{26.56}$$

что приводит к

$$\frac{c_A}{c_{A_1}} = \sum_i i y^{i-1} = \frac{1}{(1-y)^2}, \tag{26.57}$$

---

[1] E. W. Lassettre. J. Am. Chem. Soc., 59, 1383 (1937); Chem., Rev., 20, 259 (1937); K. H. Meyer. Helv. Chim. Acta, 20, 1321 (1947); H. Kempter, R. Mecke. Naturwiss., 27, 583 (1939).

или

$$\frac{c_A}{c_{A_1}} = \frac{1}{(1 - c_{A_1}K_c)^2}, \tag{26.58}$$

Константа равновесия K_c, следовательно, равна

$$K_c = \frac{1}{c_{A_1}}\left(1 - \sqrt{\frac{c_{A_1}}{c_A}}\right). \tag{26.59}$$

Это уравнение позволяет рассчитать концентрацию мономера c_{A_1} по значениям c_A и K_c. Достоверность такого расчета определяется правильностью допущения (26.50).

Уравнение (26.59) можно проверить, если степень ассоциации может быть определена спектроскопически. При выполнении (26.59), зависимость c_{A_1} от $\sqrt{c_{A_1}/c_A}$ должна быть линейной. На рис. 26.6, таким образом, проверены данные о степени ассоциации различных спиртов и фенола в четыреххлористом углероде [1]. Произведение оптической плотности (ε) раствора на частоте второй гармоники полосы поглощения ОН-группы мономера на общую концентрацию спирта пропорционально концентрации мономера в растворе. Эта величина отложена по оси ординат. По оси абсцисс отложен квадратный корень из оптической плотности, пропорциональный $\sqrt{c_{A_1}/c_A}$. Ожидаемая линейность наблюдается только в ограниченных интервалах концентраций. Это ясно свидетельствует о том, что допущение (26.50) является лишь первым приближением.

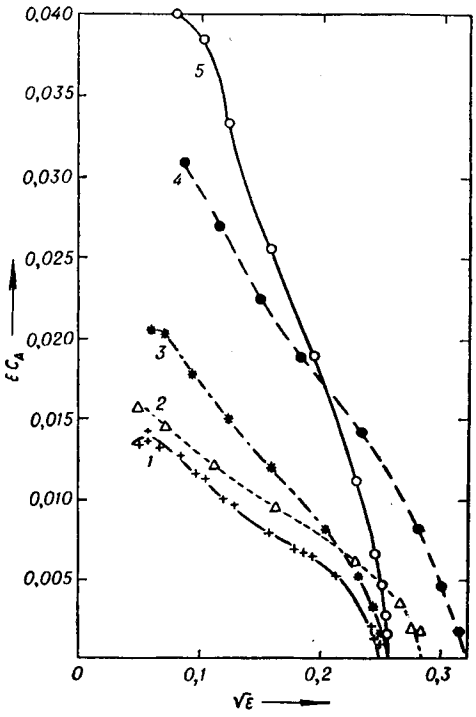


Рис. 26.6. Ассоциация спиртов и фенола в четыреххлористом углероде.
1 — этанол; *2* — метанол; *3* — *изо*-пропанол; *4* — фенол; *5* — трет. пентанол.

Если все же воспользоваться уравнением (26.59) несмотря на его приближенный характер, то, применяя (26.52), можно оценить концентрации различных комплексов в растворе. Результаты подобного расчета для системы этанол — циклогексан при различных общих концентрациях спирта представлены на рис. 26.7.

Уравнение (26.59) можно также записать в форме

$$\frac{\beta_A c_A}{1 - \sqrt{\beta_A}} = \frac{1}{K_c}. \tag{26.60}$$

где β_A определяется соотношением (26.16).

[1] Hoffman, цит. выше.

Правильность наших рассуждений можно, кроме того, проверить, используя данные о понижении температуры замерзания. В соответствии с (26.58)

$$c_A = \frac{c_{A_1}}{(1 - c_{A_1} K_c)^2}, \tag{26.61}$$

а из (26.52), используя (26.56), получим

$$\sum_i c_{A_i} = \sum_i K_c^{i-1} c_{A_1}^{\ i} = \frac{c_{A_1}}{1 - c_{A_1} K_c}. \tag{26.62}$$

Поэтому, согласно (26.58),

$$\chi_A = \frac{c_A}{\sum_i c_{A_i}} = \frac{1}{1 - c_{A_1} K_c}, \tag{26.63}$$

или

$$c_{A_1} = \left(1 - \frac{1}{\chi_A}\right)\frac{1}{K_c}.$$

Подставив это выражение для c_{A_1} в (26.61), получим

$$\frac{\chi_A(\chi_A - 1)}{c_A} = K_c. \tag{26.64}$$

Таким образом, рассчитав χ_A по данным криоскопических измерений, можно проверить, постоянна ли K_c, соответствующая этой формуле. В системе фенилуксусная кислота — нитробензол, как видно из табл. 26.1, величина K_c непостоянна, в то же время криоскопические измерения в этой системе хорошо согласуются с предположением об образовании димеров. Вместе с тем, предположение о димеризации, как следует из табл. 26.2, не согласуется с поведением бензилового спирта в нитробензоле, зато K_c в

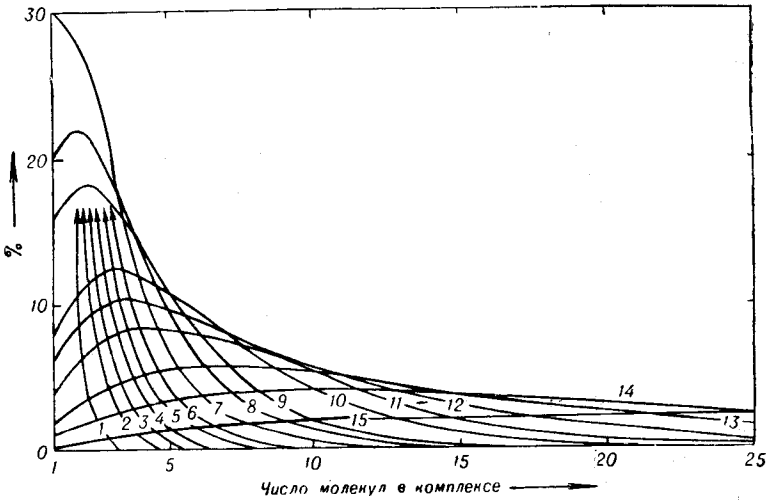


Рис. 26.7. Комплексообразование в растворах этанол — циклогексан при 6° С. Каждая кривая описывает распределение молекул спирта между комплексами различных размеров при данной общей концентрации спирта.

Концентрации спирта в *моль/л*: *1* — 0,0011; *2* — 0,0053; *3* — 0,0093; *4* — 0,0150; *5* — 0,0234; *6* — 0,0368; *7* — 0,0603; *8*—0,1106; *9* — 0,1634; *10* — 0,3586; *11* — 0,5034; *12* — 0,800; *13*—1,7172; *14* — 3,600; *15* — 12,60.

этом случае практически постоянна. Это указывает на то, что бензиловый спирт в нитробензоле образует целую серию ассоциативных комплексов.

§ 6. КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ И ИЗБЫТОЧНЫЕ

На рис. 26.8 уравнение (26.68) сопоставлено с экспериментальными данными для системы ацетон — хлороформ [1]. Сплошная линия рассчитана по (26.68) при $K = 0{,}77$, кружки соответствуют значениям, рассчитанным по экспериментальным данным. Можно также сравнить (26.70) с данными по теплотам смешения [2]. Хорошее совпадение достигается, если положить теплоту диссоциации комплекса равной -2700 *кал/моль*.

Интересно обсудить немного подробнее изменение энтропии, сопровождающее диссоциацию комплекса. В общем случае (7.54, 7.80).

$$\mathbf{R}\,T \ln K = -\left(\frac{\partial H^{\mathrm{id}}}{\partial \xi}\right)_{T,\,p} + T\left(\frac{\partial S^{\mathrm{id}}}{\partial \xi}\right)_{T,\,p}, \tag{26.71}$$

где $(\partial H^{\mathrm{id}} / \partial \xi)_{T,\,p} = (\partial H / \partial \xi)_{T,\,p}$, поскольку мы приняли, что раствор комплекса в мономерах идеален. Допустим, что каждая из молекул мономеров A и B может быть ориентирована по отношению к окружающим молекулам η различными способами, тогда как комплекс AB соответствует только одному способу взаимной ориентации молекул A и B. При диссоциации AB число возможных ориентаций возрастает тогда в η^2 раз, что соответствует изменению энтропии

$$\left(\frac{\partial S^{\mathrm{id}}}{\partial \xi}\right)_{T,\,p} = 2\,\mathbf{R} \ln \eta. \tag{26.72}$$

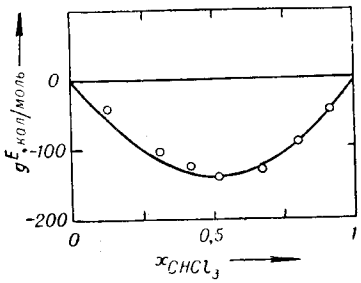


Рис. 26.8. Проверка уравнения (26.68).

——— теоретическая линия; ○ — экспериментальные точки.

Используя приведенные выше значения K и $\partial H / \partial \xi$, найдем, что в системе ацетон — хлороформ $\eta = 8$. Это значение по порядку величины близко к числу ближайших соседей и обеспечивает разумную интерпретацию изменения энтропии. Поэтому кажется целесообразным попытаться более детально обсудить избыточную энтропию ассоциированных растворов.

§ 7. ИЗБЫТОЧНАЯ ЭНТРОПИЯ АССОЦИИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ [3]

Уравнению (26.69) можно придать следующий вид:

$$\frac{S^E}{\mathbf{R}} = \frac{1}{x_A + x_B}\left[-2n_{AB}\ln\eta + \ln\frac{(n_{A_1} + n_{B_1} + n_{AB})!}{n_{A_1}!\,n_{B_1}!\,n_{AB}!} - \ln\frac{(n_A + n_B)!}{n_A!\,n_B!}\right] \tag{26.73}$$

Для этого необходимо подставить (26.66) и (26.67) в (26.69), что приводит к

$$\frac{S^E}{\mathbf{R}} = x_A \ln x_A - x_A \ln\frac{n_{A_1}}{n_{A_1} + n_{B_1} + n_{AB}} + x_B \ln x_B - x_B \ln\frac{n_{B_1}}{n_{A_1} + n_{B_1} + n_{AB}} - \frac{2x_A x_B h_{T,\,p}}{\mathbf{R}T(1+K)\left[1 + \left(x_A^2 + x_B^2 - 2x_A x_B \frac{1-K}{1+K}\right)^{1/2}\right]} \tag{26.74}$$

[1] J. v. Zavidski. Zeit. physik. Chem., 35, 129 (1900).
[2] H. H. Hirobi. J. Fac. Sci. Tokyo, 1, 155 (1955).
[3] Sarolea, цит. выше.

Используя приближение Стирлинга $x! = (x/e)^x$ и принимая во внимание (26.65), (26.71) и (26.72), а также соотношения $n_A = n_{A_1} + n_{AB}$, $n_B = n_{B_1} + n_{AB}$, предыдущее уравнение можно записать в виде:

$$\frac{S^E}{R} = \frac{1}{n_A + n_B}\left\{-2n_{AB}\ln\eta + \ln\frac{(n_{A_1}+n_{B_1}+n_{AB})!}{n_{A_1}!\,n_{B_1}!\,n_{AB}!} - \ln\frac{(n_A+n_B)!}{n_A!\,n_B!}\right\} -$$

$$- \frac{h_{T,p}}{2RT}\left[\frac{4n_An_B - (1+K)\left\{n_A+n_B+\left(n_A^2+n_B^2-2n_An_B\frac{1-K}{1+K}\right)^{1/2}\right\}\times}{(1-K)\left\{n_A+n_B+\left(n_A^2+n_B^2-2n_An_B\frac{1-K}{1+K}\right)^{1/2}\right\}}\right.$$

$$\left.\times\left\{n_A+n_B-\left(n_A^2+n_B^2-2n_An_B\frac{1-K}{1+K}\right)^{1/2}\right\}\right]. \qquad (26.75)$$

Легко показать, что коэффициент при $h_{T,p}$ равен нулю, и, следовательно, (26.75) сводится к (26.73).

Уравнение (26.73) имеет очень простой смысл. Избыточная энтропия содержит прежде всего член, обусловленный уменьшением числа возможных способов ориентаций мономерных молекул в результате их ассоциации в комплекс; этот член всегда отрицателен. Два других слагаемых представляют собой разность между конфигурационными энтропиями данного раствора и идеального раствора (см. (20.19)). Используя формулу Стирлинга, легко показать, что вклад этих двух составляющих в энтропию будет: 1) положительным, если $n_{AB} < n_{A_1} + n_{B_1}$; 2) равным 0, если $n_{AB} = n_{A_1} + n_{B_1}$, и 3) отрицательным, если $n_{AB} > n_{A_1} + n_{B_1}$. Конфигурационная составляющая избыточной энтропии обусловлена, таким образом, двумя эффектами. Во-первых, уменьшением числа независимых частиц в системе, что приводит к уменьшению энтропии; этот эффект является основным в случае очень сильной ассоциации (случай 3). Во-вторых, появлением третьей разновидности молекул, что приво-

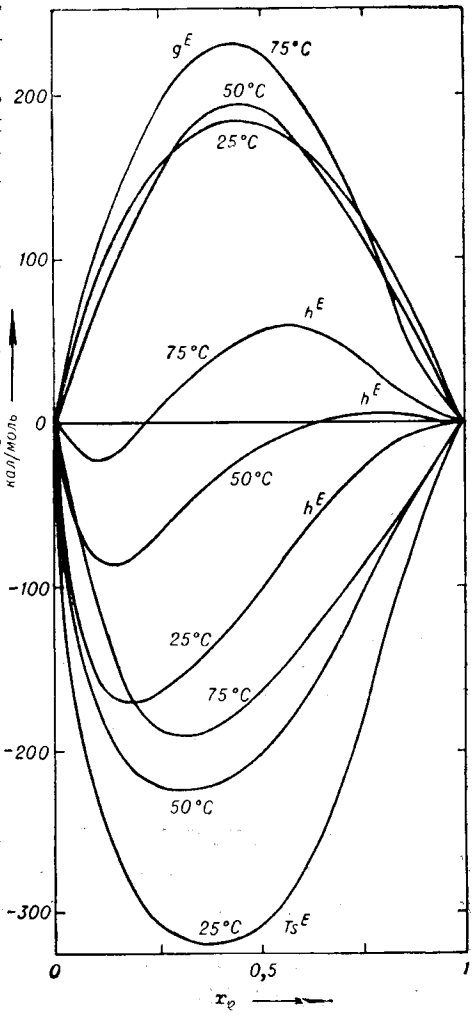


Рис. 26.9. Избыточные термодинамические функции в системе вода (1) — этиловый спирт (2) при 25, 50 и 75° С.

дит к возрастанию энтропии и является доминирующим фактором, когда ассоциация слаба (случай 1).

Если применить (26.73) к обсуждавшейся ранее системе ацетон — хлороформ, можно убедиться, что слагаемое $-2n_{AB}\ln\eta$ определяет знак S^E во всем интервале концентраций компонентов. Следовательно, избыточная энтропия в этом случае обусловлена в основном уменьшением числа возможных способов ориентаций мономерных молекул. Другим подобным случаем является система метанол — четыреххлористый углерод (см. рис. 24.5). Необходимо также отметить, что в системах ацетон — этанол и ацетон — изопропиловый спирт избыточная энтропия *положительна* [1].

Рассмотрим теперь растворы некоторых неэлектролитов в воде. Воду в этом случае необходимо рассматривать как особенно сложный пример ассоциированной жидкости. В литературе имеются данные для следующих систем: вода — метанол [2], вода — этанол [3], вода — *н*-пропанол, вода — ацетон [4].

В качестве примера характерного поведения таких смесей на рис. 26.9 изображены избыточные функции g^E, h^E и Ts^E для системы вода — этанол.

Характерной особенностью этой системы является то, что избыточная энтропия не только отрицательна, но и

$$T|s^E| > |h^E|, \tag{26.76}$$

т. е. именно избыточная энтропия определяет знак отклонений от идеальности. При 25° смеси любого состава образуются с выделением тепла и все же характеризуются положительными отклонениями от закона Рауля. Такое поведение свойственно всем упоминавшимся выше системам.

По-видимому, как и в случае растворов полимеров, избыточная энтропия играет здесь весьма существенную роль, но в водных растворах $s^E < 0$ и $g^E > 0$ в отличие от растворов полимеров, в которых $s^E > 0$ и $g^E < 0$. Высокие значения избыточной энтропии, несомненно, обусловлены специфическими структурными особенностями воды.

Интересно отметить, что общее расположение кривых избыточных функций на рис. 26.9 напоминает ход кривых в области нижней критической температуры смешения (ср. рис. 24.7). Действительно, мы уже упоминали, что в ассоциированных системах часто наблюдается нижняя критическая температура смешения.

§ 8. АССОЦИАЦИЯ И РАССЛАИВАНИЕ РАСТВОРА НА ДВЕ ФАЗЫ [5]

В гл. XVI, § 9 мы уже исследовали образование двух фаз из регулярного раствора. Рассмотрим теперь влияние процессов ассоциации на это явление.

Удобнее всего начать с уравнения (26.33) для коэффициентов активности и ограничиться случаем ассоциации только одного компонента A. Тогда (см. (26.20)):

$$\mathbf{R}T\ln\gamma_B = \mathbf{R}T\ln\frac{1}{\dfrac{x_A}{\chi_A}+x_B} + \alpha x_A^2. \tag{26.77}$$

---

[1] A. R. Gordon, W. G. Hines. J. Can. Res., **24**, 246 (1946); Landolt — Börnstein Tabellen. Erg. II. s. 1560.

[2] Landolt — Börnstein Tabellen, 5th ed., p. 1565; M. Ewert, Thesis (Bruxelles, 1935); Bull. Soc. Chem. Belg., **45**, 493 (1936); Int. Crit. Tables, **3**, 299.

[3] E. Bose. Zeit. physik. Chem., **58**, 585 (1907); Ewert, цит. выше; Int Crit. Tables, **3**, 290.

[4] Int. Crit. Tables, **3**, 290; **5**, 157.

[5] I. Prigogine, 3rd National Congress of Science, Brussels, June 1950.

При критической температуре смешения должны выполняться условия (см. (16.15))

$$\frac{\partial \ln x_B\gamma_B}{\partial x_B} = \frac{1}{x_B} - \frac{1 - \frac{1}{\chi_A} + x_A \frac{\partial\left(\frac{1}{\chi_A}\right)}{\partial x_B}}{\frac{x_A}{\chi_A} + x_B} - \frac{2\alpha}{RT} x_A = 0 \qquad (26.78)$$

и

$$\frac{\partial^2 \ln x_B\gamma_B}{\partial x_B^2} = -\frac{1}{x_B^2} - \frac{x_A\left\{\frac{\partial^2\left(\frac{1}{\chi_A}\right)}{\partial x_B^2}\right\} - 2\frac{\partial\left(\frac{1}{\chi_A}\right)}{\partial x_B}}{\frac{x_A}{\chi_A} + x_B} +$$

$$+ \left[\frac{1 - 1/\chi_A + x_A\partial(1/\chi_A)/\partial x_B}{x_A/\chi_A + x_B}\right]^2 + \frac{2\alpha}{RT} = 0. \qquad (26.79)$$

Этим уравнениям можно придать вид

$$\frac{\chi_A - 1 + x_A\chi_A\partial(1/\chi_A)/\partial x_B}{x_A + \chi_A x_B} - \frac{1}{x_B} + \frac{2\alpha}{RT} x_A = 0; \qquad (26.80)$$

$$\frac{\chi_A\left[x_A\{\partial^2(1/\chi_A)/\partial x_B^2\} - 2\partial(1/\chi_A)/\partial x_B\right]}{x_A + \chi_A x_B} + \frac{1}{x_B^2} - \left(\frac{1}{x_B} - \frac{2\alpha}{RT} x_A\right)^2 - \frac{2\alpha}{RT} = 0. \qquad (26.81)$$

Легко убедиться, что для неассоциированного раствора, т. е. при

$$\chi_A = 1; \quad \frac{\partial\chi_A}{\partial x_B} = 0; \quad \frac{\partial^2\chi_A}{\partial x_B^2} = 0, \qquad (26.82)$$

эти уравнения сводятся к уравнениям для регулярных растворов.

Интересно выяснить, может ли одна только ассоциация в предельном случае

$$\frac{\alpha}{RT} = 0 \qquad (26.83)$$

привести к расслоению раствора на две фазы.

При этом условии уравнения (26.80) и (26.81) приводят к

$$\frac{\partial(1/\chi_A)}{\partial x_B} = \frac{1}{\chi_A x_A x_B}; \quad \frac{\partial^2(1/\chi_A)}{\partial x_B^2} = \frac{2}{x_B}\frac{\partial(1/\chi_A)}{\partial x_B} \qquad (26.84)$$

или

$$\frac{\partial\chi_A}{\partial x_B} = -\frac{\chi_A}{x_A x_B} < 0; \quad \frac{\partial^2\chi_A}{\partial x_B^2} = \frac{2\chi_A}{x_A x_B^2} > 0. \qquad (26.85)$$

Следовательно, для того чтобы ассоциация являлась единственной причиной расслоения, χ_A должна уменьшаться при возрастании x_B и кривая зависимости χ_A от x_B должна обладать положительной кривизной (быть вогнутой вверх). График зависимости χ_A от $x_A = 1 - x_B$ должен иметь вид, схематически изображенный на рис. 26.10.

Однако экспериментальные кривые χ_A (см. рис. 26.4 и 26.5), характеризуются

$$\frac{\partial^2\chi_A}{\partial x_B^2} < 0 \qquad (26.86)$$

и, следовательно, не отвечают этому требованию. Отсюда можно заключить, что обычно наблюдающийся тип ассоциации не может сам по себе привести к расслоению раствора. Для того чтобы произошло расслоение, необходима ассоциация, приводящая к образованию очень больших комплексов. Однако роль процессов ассоциации весьма велика, и ниже мы увидим, что ассоциация приводит к уменьшению значения α, необходимого для расслоения раствора на две фазы.

Критические явления наблюдаются обычно в умеренно концентрированных растворах ($x_A > 0{,}2$), и в этой области χ_A, как правило, не очень сильно зависит от мольной доли (см. рис. 26.4 и 26.5). Поэтому при приближенном вычислении можно положить [1]

$$\frac{\partial \chi_A}{\partial x_B} \approx 0; \qquad \frac{\partial^2 \chi_A}{\partial x_B^2} \approx 0. \tag{26.87}$$

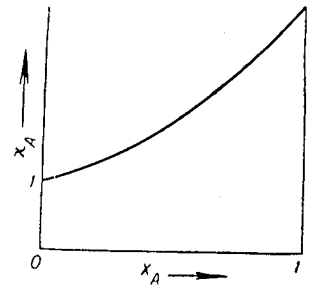


Рис. 26.10. Средняя степень ассоциации χ_A, удовлетворяющая условиям (26.85).

Тогда уравнения (26.80) и (26.81) упрощаются до

$$1 - \frac{2\alpha}{RT} x_A x_B (x_A + \chi_A x_B) = 0, \tag{26.88}$$

$$1 - 3x_A + \frac{2\alpha}{RT} x_A^2 x_B = 0. \tag{26.89}$$

Исключив α / RT из этих уравнений, получим для x_A квадратное уравнение

$$3x_A^2(\chi_A - 1) - 2x_A(2\chi_A - 1) + \chi_A = 0, \tag{26.90}$$

или

$$x_A = \frac{2\chi_A - 1 - \sqrt{\chi_A^2 - \chi_A + 1}}{3(\chi_A - 1)}. \tag{26.91}$$

Знак квадратного корня необходимо выбирать таким образом, чтобы критическая точка приближалась к $x_A = 0{,}5$ при приближении χ_A к 1.

Таким образом, *состав раствора в критической точке определяется только величиной* χ_A. Значение α / RT, необходимое для того, чтобы вызвать расслоение при данной концентрации, можно найти подстановкой критического значения x_A в (26.88) или (26.89).

Таблица 26.3

Влияние ассоциации на расслоение

χ_A	$\frac{\alpha}{RT_c}$	$(x_A)_c$
1	2	0,50
2	1,3	0,42
5	0,61	0,37
10	0,32	0,35
∞	0	0,33

В табл. 26.3 приведены значения x_A в критической точке при различных α/RT и χ_A. Видно, что значения α / RT, необходимые для расслоения раствора на две фазы, уменьшаются при увеличении степени ассоциации, одновременно состав критической точки смещается по направлению к меньшим значениям x_A. Если энергии взаимодействия, определяющие α, относительно малы, χ_A должна быть весьма велика для того, чтобы рас-

[1] Расчет можно произвести и без этого допущения, но, поскольку конечные результаты приводят к тем же самым выводам, более точное решение здесь не приводится.

слоение стало возможным. Если же в сильно ассоциированном растворе рассматриваемого нами типа расслоения не происходит, это означает, что коэффициент α очень мал.

§ 9. АССОЦИАЦИЯ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ[1]

Здесь мы рассмотрим только простейший случай, когда в разбавленном растворе A и S в растворителе B образуются комплексы AS между A и S.

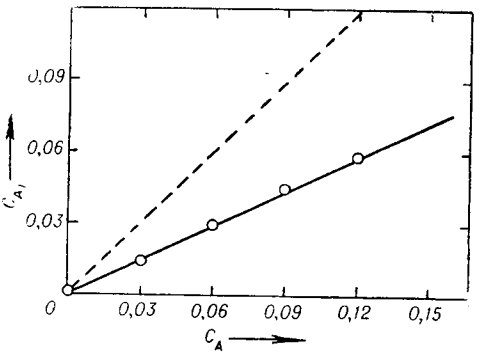


Рис. 26.11. Концентрация мономерных молекул спирта в системе этиловый спирт — четыреххлористый углерод—ацетон. Концентрация выражена в объемных процентах; штриховая линия соответствует отсутствию ассоциации.

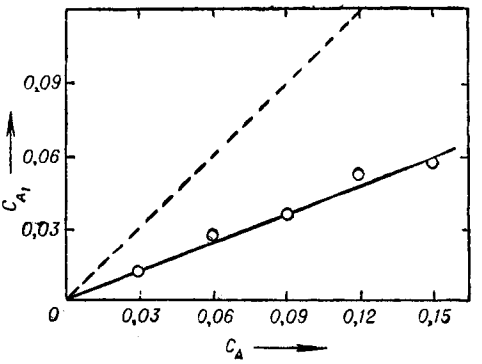


Рис. 26.12. Концентрация мономерных молекул спирта в системе этиловый спирт — четыреххлористый углерод — этилацетат. Концентрация выражена в объемных процентах; штриховая линия соответствует отсутствию ассоциации.

Нам необходимо рассмотреть одно равновесие, определяемое соотношением

$$\frac{c_{AS}}{c_{A_1}c_{S_1}} = K_c, \tag{26.92}$$

где c_{AS}, c_{A_1}, c_{S_1} обозначают концентрации комплексов AS и мономерных молекул A и S соответственно. Эти концентрации, очевидно, удовлетворяют условиям

$$\left.\begin{aligned} c_{AS} + c_{A_1} &= c_A; \\ c_{AS} + c_{S_1} &= c_S, \end{aligned}\right\} \tag{26.93}$$

что позволяет записать (26.92) в виде

$$c_{A_1} = \frac{c_A}{1 + K_c(c_S - c_{AS})}. \tag{26.94}$$

Проверим это уравнение на нескольких системах, содержащих этиловый спирт (A), четыреххлористый углерод (B) и третий компонент (S), способный образовывать комплексы со спиртом.

Если рассматривать растворы, в которых концентрация спирта очень мала, а вещество S находится в избытке, то спирт в них будет присутствовать в виде мономеров или комплексов AS.

---

[1] I. Prigogine. J. Chim. Phys., 45, 19 (1948).

Далее, так как c_{AS} не может превышать c_A, то этой величиной можно пренебречь по сравнению с c_S и записать (26.94) в приближенной форме:

$$c_{A_1} = \frac{c_A}{1 + K_c c_s}. \qquad (26.95)$$

Для серии растворов с постоянной c_S график зависимости c_{A_1} от c_A должен, таким образом, быть прямой линией, проходящей через начало координат и имеющей наклон $1 / (1 + K_c c_S)$.

Таблица 26.4

Константы ассоциации K_c этилового спирта с различными активными компонентами. Растворитель — четыреххлористый углерод

Система		K_c, моль/л
Этанол	бензальдегид . . .	1,76
	пиридин	2,70
	пиперидин	4,60
	ацетон	2,9
	дипропиловый эфир	1,2
	этилацетат	2

Этот вывод подтверждается спектроскопическими исследованиями систем такого типа. На рис. 26.11 и 26.12 приведены результаты изучения подобных систем, содержащих в качестве активных компонентов ацетон и этилацетат. Значения K_c для некоторых активных компонентов приведены в табл. 26.4. Подобным же образом можно рассмотреть свойства растворов с большей концентрацией спирта, но мы не будем здесь входить в детали этого вопроса [1].

[1] I. Prigogine. Bull. Soc. Belg., **50**, 153 (1941).

ГЛАВА XXVII

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

§ 1. УСЛОВИЕ ЭЛЕКТРОНЕЙТРАЛЬНОСТИ

В этой главе мы коротко рассмотрим растворы, которые содержат электрически заряженные частицы, но тем не менее в целом являются электрически нейтральными. Если обозначить заряд иона через z_i, приняв за единицу положительного заряда заряд протона, то для того, чтобы раствор был электрически нейтральным, должно выполняться условие

$$\sum_i z_i n_i = 0. \tag{27.1}$$

Например, в водном растворе хлористого натрия

$$n_{Na^+} - n_{Cl^-} + n_{H^+} - n_{OH^-} = 0. \tag{27.2}$$

Таким образом, уравнение (27.1) связывает между собой числа молей различных компонентов, имеющихся в системе.

§ 2. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ИОНА

Рассмотрим фазу, которая может быть нейтральной или электрически заряженной, но которая не находится под воздействием каких-либо внешних электрических зарядов. Тогда для полной свободной энергии системы можно записать (ср. (6.1)):

$$F^{tot} = F^{tot}(T, V, n_1, \ldots, n_c). \tag{27.3}$$

Мы называем эту свободную энергию *полной* свободной энергией, поскольку она включает макроскопическую электростатическую свободную энергию F^{el}, обусловленную наличием в фазе электрического заряда.

Величину

$$F = F^{tot} - F^{el} \tag{27.4}$$

назовем *обычной свободной энергией.* Внутри однородно ионизированной фазы электрическое поле равно нулю, так как все избыточные заряды сосредоточены на граничной поверхности фазы, или, точнее, в поверхностном слое. В любой точке фазы, в которой поле равно нулю [1], химический потенциал иона i определяется соотношением

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T, V}. \tag{27.5}$$

[1] Более общее определение, справедливое и для областей, в которых поле не равно нулю, см. I. Prigogine, P. Mazur, R. Defay. J. Chim. Phys., 50, 146 (1953).

Если данная фаза электрически нейтральна, F^{tot}, естественно, совпадает с F. В настоящей главе мы рассмотрим только электронейтральные системы, которые остаются электронейтральными при любых превращениях в них и которые не обмениваются электрической энергией с окружающей средой. В этом случае функция F обладает всеми свойствами, которые мы установили ранее для не содержащих ионы систем.

Условие электронейтральности (27.1), которое не позволяет считать все $n_1, \ldots, n_c$ независимыми переменными, ограничивает также и возможности определения значений всех частных производных (27.5). Действительно, поскольку мы ограничились рассмотрением электронейтральных растворов, мы никогда не можем определить химический потенциал какого-либо иона; определению поддаются лишь некоторые комбинации химических потенциалов ионов. Для пояснения сущности этого ограничения рассмотрим следующий пример. Представим себе процесс растворения кристаллов NaCl (фаза 1) в воде (фаза 2). В растворе хлористый натрий диссоциирован на ионы Na^+ и Cl', и явление растворения можно описать в терминах координат реакции ξ_{Na^+} и $\xi_{Cl'}$, соответствующих переходу ионов натрия и хлора в раствор. Если первоначально в растворителе не было никаких ионов, то

$$\xi_{Na^+} = n_{Na^+}; \quad \xi_{Cl'} = n_{Cl'}, \tag{27.6}$$

где n_{Na^+} и $n_{Cl'}$ — числа ионов в растворе. Мы предполагаем, что растворение кристалла NaCl осуществляется при наличии двух фаз с одинаковыми электрическими потенциалами и не сопровождается переносом некомпенсированных зарядов из одной фазы в другую. Следовательно, количества отрицательных и положительных зарядов, переходящих в раствор, равны, и

$$\xi_{Na^+} = \xi_{Cl'} = \xi \tag{27.7}$$

является общим значением этих координат реакции.

Некомпенсированная теплота этой реакции в соответствии с (3.31) и (6.73) равна

$$dQ' = A_{Na^+} d\xi_{Na^+} + A_{Cl'} d\xi_{Cl'} = (\mu'_{Na^+} - \mu''_{Na^+}) d\xi_{Na^+} + (\mu'_{Cl'} - \mu''_{Cl'}) d\xi_{Cl'}. \tag{27.8}$$

В связи с (27.7) можно записать

$$dQ' = (\mu'_{Na^+} + \mu'_{Cl'} - \mu''_{Na^+} - \mu''_{Cl'}) d\xi \geqslant 0. \tag{27.9}$$

Следовательно, при достижении равновесия равенство нулю каждого из значений сродства A_{Na^+} и $A_{Cl'}$ в отдельности не является необходимым; из (27.9) можно заключить лишь, что их сумма

$$A_{Na^+} + A_{Cl'}$$

равна нулю, т. е.

$$\mu'_{Na^+} + \mu'_{Cl'} = \mu''_{Na^+} + \mu''_{Cl'}. \tag{27.10}$$

Мы видим, что химические потенциалы индивидуальных ионов не появляются по отдельности ни в уравнении для некомпенсированной теплоты, ни в условиях равновесия.

§ 3. СОХРАНЕНИЕ СУММЫ ЗАРЯДОВ ПРИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

В электронейтральных системах электрические заряды могут переходить от одного иона к другому, например, при химической реакции

$$Fe^{3+} + Ce^{3+} = Fe^{2+} + Ce^{4+}, \tag{27.11}$$

но ионы не могут разряжаться при электродной реакции, так как подобные процессы включают стадию переноса зарядов в рассматриваемую фазу или из нее. Мы будем рассматривать только те химические реакции, которые удовлетворяют одновременно условию сохранения массы, выражаемому стехиометрическим уравнением

$$\sum_i \nu_i M_i = 0, \tag{27.12}$$

и условию сохранения суммы зарядов

$$\sum_i \nu_i z_i = 0. \tag{27.13}$$

Часто бывает удобным рассматривать химическую реакцию как слагающуюся из двух или бо́льшего числа электрохимических реакций, на которые ее можно подразделить. Например, химическую реакцию (27.11) можно рассматривать как сумму двух электрохимических реакций

$$\begin{aligned} &Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}, \\ &Ce^{3+} - e \rightarrow Ce^{4+}, \end{aligned} \tag{27.14}$$

где через e обозначен электрон.

§ 4. СРЕДНИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И СРЕДНИЕ ИОННЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ

Запишем условие равновесия реакции ионизации слабого электролита, например уксусной кислоты,

$$\mu_{HAc} = \mu_{H^+} + \mu_{Ac'}. \tag{27.15}$$

Мы уже видели в §2, что в электронейтральных системах химические потенциалы каждого из этих двух ионов нельзя измерить по отдельности. В связи с этим удобно ввести *средний химический потенциал* обоих ионов, определяемый посредством соотношения

$$\mu_\pm = \frac{1}{2}(\mu_{Ac'} + \mu_{H^+}), \tag{27.16}$$

что позволяет записать (27.15) в виде

$$\mu_{HAc} = 2\mu_\pm. \tag{27.17}$$

В общем случае, когда электролит диссоциирует на ν_+ катионов с зарядом z_+ и ν_- анионов с зарядом z_-, в соответствии с (27.13)

$$z_+\nu_+ + z_-\nu_- = 0 \tag{27.18}$$

и средний химический потенциал определяется соотношением

$$\mu_\pm = \frac{\nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_-}{\nu_+ + \nu_-}. \tag{27.19}$$

Каждому химическому потенциалу соответствует коэффициент активности, определяемый уравнением (20.4). Коэффициенты активности электролитов всегда принято выражать, используя в качестве стандартного состояния сравнения идеальный разбавленный раствор (см. гл. XXI, § 3). Таким образом, для водного раствора можно записать

$$\left.\begin{aligned}\mu_{Na^+} &= \overset{\ominus}{\mu}_{Na^+}(T,p) + \mathbf{R}T\ln x_{Na^+}\gamma_{Na^+};\\ \mu_{Cl'} &= \overset{\ominus}{\mu}_{Cl'}(T,p) + \mathbf{R}T\ln x_{Cl'}\overset{*}{\gamma}_{Cl'}.\end{aligned}\right\} \tag{27.20}$$

Коэффициенты активности ионов точно так же, как и химические потенциалы, могут входить в уравнения равновесия только в некоторых определенных комбинациях, но не порознь. Так, средний химический потенциал ионов Na^+ и Cl' равен

$$\mu_{\pm} = \frac{1}{2}(\mu_{Na^+} + \mu_{Cl'}) = \frac{1}{2}(\overset{\ominus}{\mu}_{Na^+} + \overset{\ominus}{\mu}_{Cl'}) + \frac{1}{2}\mathbf{R}T\ln x_{Na^+}x_{Cl'}\overset{*}{\gamma}_{Na^+}\overset{*}{\gamma}_{Cl'}, \tag{27.21}$$

или, в другой форме,

$$\mu_{\pm} = \overset{\ominus}{\mu}_{\pm} + \mathbf{R}T\ln x_{Na^+}^{1/2}x_{Cl'}^{1/2}\overset{*}{\gamma}_{\pm}, \tag{27.22}$$

где мы ввели обозначение

$$\overset{*2}{\gamma}_{\pm} = \overset{*}{\gamma}_{Na^+}\overset{*}{\gamma}_{Cl'}. \tag{27.23}$$

В общем случае среднему химическому потенциалу (27.19) соответствует средний ионный коэффициент активности, определяемый посредством

$$\ln\overset{*}{\gamma}_{\pm} = \frac{\nu_+\ln\overset{*}{\gamma}_+ + \nu_-\ln\overset{*}{\gamma}_-}{\nu_+ + \nu_-} \tag{27.24}$$

или

$$\overset{*(\nu_+ + \nu_-)}{\gamma_{\pm}} = \overset{*\nu_+}{\gamma_+}\overset{*\nu_-}{\gamma_-}. \tag{27.25}$$

Если в растворе имеется несколько электролитов с общими ионами, то средние ионные коэффициенты активности, соответствующие различным возможным парам ионов, не являются независимыми[1]. Так, в водном растворе, содержащем ионы Na^+, K^+, Cl' и NO_3',

$$\overset{*2}{\gamma}_{Na^+,\,NO_3'} = \overset{*}{\gamma}_{Na^+}\overset{*}{\gamma}_{NO_3'}; \qquad \overset{*2}{\gamma}_{Na^+,\,Cl'} = \overset{*}{\gamma}_{Na^+}\overset{*}{\gamma}_{Cl'};$$

$$\overset{*2}{\gamma}_{K^+,\,NO_3'} = \overset{*}{\gamma}_{K^+}\overset{*}{\gamma}_{NO_3'}; \qquad \overset{*2}{\gamma}_{K^+,\,Cl'} = \overset{*}{\gamma}_{K^+}\overset{*}{\gamma}_{Cl'},$$

откуда

$$\frac{\overset{*}{\gamma}_{Na^+,\,NO_3'}}{\overset{*}{\gamma}_{K^+,\,NO_3'}} = \frac{\overset{*}{\gamma}_{Na^+,\,Cl'}}{\overset{*}{\gamma}_{K^+,\,Cl'}}. \tag{27.26}$$

Рассмотрим теперь несколько примеров, иллюстрирующих, каким образом термодинамические уравнения, выведенные в предыдущих главах, можно без особого труда применить к электролитам, приняв во внимание следствия условия электронейтральности.

---

[1] Гуггенгейм [26'], стр. 303.

§ 5. ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС

Закон действующих масс непосредственно применим к электролитам. Например, окислительно-восстановительному равновесию

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftarrows 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

соответствует константа равновесия (см. (20.70))

$$K_c = \frac{c^2_{Fe^{2+}} c_{Sn^{4+}}}{c^2_{Fe^{3+}} c_{Sn^{2+}}} \frac{\gamma^{*2}_{Fe^{2+}} \gamma^*_{Sn^{4+}}}{\gamma^{*2}_{Fe^{3+}} \gamma^*_{Sn^{2+}}}. \tag{27.27}$$

Множитель, содержащий коэффициенты активности, можно выразить через средние ионные коэффициенты, что приводит к

$$\frac{\gamma^{*2}_{Fe^{2+}} \gamma^*_{Sn^{4+}}}{\gamma^{*2}_{Fe^{3+}} \gamma^*_{Sn^{2+}}} = \frac{(\gamma^*_{Fe^{2+}} \gamma^{*2}_{Cl'})^2 (\gamma^*_{Sn^{4+}} \gamma^{*4}_{Cl'})}{(\gamma^*_{Fe^{3+}} \gamma^{*3}_{Cl'})^2 (\gamma^*_{Sn^{2+}} \gamma^{*2}_{Cl'})} = \frac{\gamma^{*6}_{Fe^{2+},\,Cl'} \gamma^{*5}_{Sn^{4+},\,Cl'}}{\gamma^{*8}_{Fe^{3+},\,Cl'} \gamma^{*3}_{Sn^{2+},\,Cl'}}.$$

Другой пример — ионизация слабого 1-1-электролита:

$$AB \rightleftarrows A^+ + B^-.$$

Степень диссоциации электролита, которую мы обозначим буквой ε[1], есть отношение числа диссоциированных молекул к общему числу диссоциированных и недиссоциированных молекул. Если c^0 — общая аналитически определяемая концентрация вещества AB, то

$$c_{AB} = (1 - \varepsilon) c^0; \quad c_+ = \varepsilon c^0; \quad c_- = \varepsilon c^0.$$

Закон действующих масс дает

$$K_c = \frac{\gamma^*_- c_- \gamma^*_+ c_+}{\gamma^*_{AB} c_{AB}} = \frac{\gamma^*_- \gamma^*_+}{\gamma^*_{AB}} \frac{\varepsilon^2 c^0}{1 - \varepsilon} = \frac{\gamma^{*2}_\pm}{\gamma^*_{AB}} \frac{\varepsilon^2 c^0}{1 - \varepsilon}. \tag{27.28}$$

В достаточно разбавленных растворах $\gamma^*_\pm \to 1$ и $\gamma^*_{AB} \to 1$, и мы приходим к *закону разведения Оствальда*

$$K_c = \frac{\varepsilon^2 c^0}{1 - \varepsilon}. \tag{27.29}$$

Если $c^0 \to 0$, то $\varepsilon \to 1$, и диссоциация становится полной.

§ 6. ДАВЛЕНИЕ ПАРА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Для равновесия между электролитом в газовой фазе и ионами, которые он образует в растворе, можно записать

$$\mu^{\text{г}}_M = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-, \tag{27.30}$$

где $\mu^{\text{г}}_M$ — химический потенциал вещества M в газовой фазе (10.34). В связи со вторым из уравнений (21.25) это означает, что

$$p_M = k (x_+ \gamma^*_+)^{\nu_+} (x_- \gamma^*_-)^{\nu_-} = k x^{\nu_+}_+ x^{\nu_-}_- \gamma^{*(\nu_+ + \nu_-)}_\pm. \tag{27.31'}$$

[1] Ср. гл. I, стр. 37

Для разбавленных растворов этому уравнению можно придать любую из следующих двух форм:

$$p_M = k_c c_+^{\nu_+} c_-^{\nu_-} \gamma_\pm^{*(\nu_+ + \nu_-)}, \tag{27.31'}$$

$$p_M = k_m m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-} \gamma_\pm^{*(\nu_+ + \nu_-)}. \tag{27.31''}$$

Идеальное давление пара электролита равно

$$p_M^{\mathrm{id}} = k_m m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-}, \tag{27.32}$$

так что

$$\gamma_\pm^{*(\nu_+ + \nu_-)} = \frac{p_M}{p_M^{\mathrm{id}}}. \tag{27.33}$$

Таким образом, в принципе можно определить средний ионный коэффициент активности электролита, поделив реально наблюдаемое давление пара электролита над раствором на давление пара над идеальным раствором, которое можно найти, определив k_m экстраполяцией на очень разбавленные растворы (ср. (21.27)). Практически более точными и легче осуществимыми являются методы, описываемые в следующих двух параграфах.

§ 7. РАСТВОРИМОСТЬ

Если не образуются смешанные кристаллы, то равновесие между кристаллическим веществом i и образуемыми им в растворе ионами определяется уравнением

$$\mu_i(T, p) = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-, \tag{27.34}$$

где μ_i^{T} — химический потенциал вещества в твердом состоянии, зависящий только от T и p. В насыщенном растворе поэтому

$$x_+^{\nu_+} x_-^{\nu_-} \gamma_\pm^{*(\nu_+ + \nu_-)} = K_x(T, p), \tag{27.35}$$

а если раствор, кроме того, и очень разбавлен, то

$$c_+^{\nu_+} c_-^{\nu_-} \gamma_\pm^{*(\nu_+ + \nu_-)} = K_c(T, p). \tag{27.35'}$$

Константа равновесия K_c, являющаяся предельным значением произведения $c_+^{\nu_+} c_-^{\nu_-}$ в очень разбавленном (но насыщенном) растворе, называется *произведением растворимости.*

Рассмотрим, например, растворимость хлористого серебра в водных растворах азотной кислоты при 25° С и атмосферном давлении. Допустим, что хлористое серебро полностью диссоциировано в растворе в соответствии с реакцией

$$\mathrm{AgCl} \rightarrow \mathrm{Ag^+} + \mathrm{Cl^-}. \tag{27.36}$$

Поскольку растворы хлористого серебра очень разбавлены[1], можно определить его растворимость как стехиометрическую концентрацию хло-

[1] Смысл этой оговорки не вполне ясен. (*Прим. ред.*).

ристого серебра в растворе, находящемся в равновесии с чистыми кристаллами. Определенную таким образом растворимость обозначим S. Тогда

$$c_{Ag^+} c_{Cl^-} \gamma_{\pm}^{*2} = S^2 \gamma_{\pm}^{*2} = K_c(T, p). \tag{27.37}$$

При обсуждении связи между коэффициентами активности электролитов и концентрацией раствора обычно используют величину, называемую *ионной силой* и определяемую как

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i. \tag{27.38}$$

В растворе азотной кислоты с концентрацией c, насыщенном хлористым серебром, ионная сила равна просто

$$I = c + S, \tag{27.39}$$

поскольку концентрацией ионов гидроксила вполне можно пренебречь.

Опытным путем найдено, что растворимость весьма просто связана с ионной силой раствора: при достаточно низких ионных силах логарифм растворимости хлорида серебра линейно зависит от квадратного корня из ионной силы. Это иллюстрируется экспериментальными данными, приведенными на рис. 27.1 [1]. Прямая линия соответствует уравнению

$$-\lg S = 4{,}8952 - 0{,}512\sqrt{I}. \tag{27.40}$$

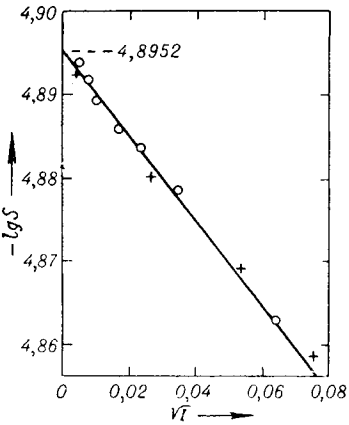


Рис. 27.1. Растворимость хлористого серебра в растворах азотной кислоты.

Сравнивая это выражение с уравнением (27.37), переписанным в виде

$$-\lg S = -\frac{1}{2}\lg K_c + \lg \gamma_{\pm}^{*}, \tag{27.41}$$

можно заключить, что

$$\lg \gamma_{\pm}^{*} = -0{,}512\sqrt{I}; \tag{27.42}$$

$$\lg K_c = -9{,}7904; \tag{27.43}$$

$$K_c = 1{,}621 \cdot 10^{-10}. \tag{27.44}$$

Измерения растворимости являются важным методом определения коэффициентов активности. Теоретическое истолкование полученных здесь результатов будет приведено позже (см. § 10).

§ 8. ОСМОТИЧЕСКИЙ КОЭФФИЦИЕНТ

Осмотическое давление (20.86), понижение температуры замерзания (22.9) и повышение температуры кипения (21.59) — все эти величины пропорциональны логарифму активности растворителя (ср. (20.9)), определяемому соотношением

$$\ln a_1 = \ln x_1 \gamma_1 = \phi \ln x_1, \tag{27.45}$$

где ϕ — осмотический коэффициент.

[1] A. Pinkus, R. Schepmans. Bull. Soc. Chim. Belg., 47, 377 (1938).

Рассмотрим раствор, полученный при смешении n_1 молей растворителя и n_2 молей электролита. Если n_u — число молей недиссоциированного компонента 2, то

$$n_u = n_2(1 - \varepsilon); \quad n_+ = \nu_+ \varepsilon n_2; \quad n_- = \nu_- \varepsilon n_2, \tag{27.46}$$

где ε — степень диссоциации.

Истинная мольная доля растворителя равна

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_u + n_+ + n_-} = \frac{n_1}{n_1 + n_2(1 - \varepsilon + \nu\varepsilon)} \tag{27.47}$$

где

$$\nu = \nu_+ + \nu_- \tag{27.48}$$

есть число ионов, образуемых при диссоциации одной молекулой электролита. (Следует отметить, что ν в этой главе употребляется в другом смысле, чем величина, определяемая уравнением (2.25) и равная $\nu = \sum_i \nu_i$.)

Таким образом, при вычислении ϕ из данных о температуре замерзания необходимо знать ε. Если эта величина неизвестна, нам не остается ничего другого, как вычислить кажущийся осмотический коэффициент ϕ_a, рассчитываемый в предположении, что диссоциация отсутствует ($\varepsilon = 0$), или коэффициент ϕ_d, рассчитываемый в предположении о полной диссоциации ($\varepsilon = 1$). Эти коэффициенты связаны уравнениями

$$\phi \ln x_1 = \phi_a \ln x_{1,a} = \phi_d \ln x_{1,d}, \tag{27.49}$$

где

$$x_{1,a} = \frac{n_1}{n_1 + n_2}; \quad x_{1,d} = \frac{n_1}{n_1 + \nu n_2}. \tag{27.50}$$

В очень разбавленных растворах понижение температуры замерзания θ определяется формулой (ср. (22.10) — (22.12)):

$$\theta = \phi\theta_c(m_u + m_+ + m_-) = \phi\theta_c m_2(1 - \varepsilon + \nu\varepsilon), \tag{27.51}$$

где θ_c — криоскопическая постоянная растворителя, а m_2 — стехиометрическая моляльность раствора. С той же степенью приближения можно записать

$$\theta = \phi_a\theta_c m_2 = \phi_d\theta_c\nu m_2. \tag{27.52}$$

Аналогичным образом осмотическое давление также можно записать в трех формах:

$$\left.\begin{aligned} &\pi = \phi\mathbf{R}T(c_u + c_+ + c_-) = \phi\mathbf{R}Tc_2(1 - \varepsilon + \nu\varepsilon);\\ &\pi = \phi_a\mathbf{R}Tc_2;\\ &\pi = \phi_d\mathbf{R}T\nu c_2. \end{aligned}\right\} \tag{27.53}$$

Следовательно, в разбавленных растворах

$$\phi_a = \nu\phi_d = \phi(1 - \varepsilon + \nu\varepsilon). \tag{27.54}$$

Например, при 0° три осмотических коэффициента водного раствора уксусной кислоты с моляльностью 0,002138 имеют следующие значения [1]:

$$\phi = 1{,}000; \quad \phi_a = 1{,}084; \quad \phi_d = 0{,}5421.$$

[1] P. Van Rysselberghe. J. Phys. Chem., 39, 415 (1935).

В этом случае ϕ ближе к ϕ_u, так как ε очень мала (при данных условиях $\varepsilon = 0{,}084$). Напротив, в растворах сильных электролитов ϕ приближается к ϕ_d.

§ 9. КРИОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕГО ИОННОГО КОЭФФИЦИЕНТА АКТИВНОСТИ

Исключив ε из уравнений (27.46), получим

$$n_2 = n_u + \frac{n_+ + n_-}{\nu}. \tag{27.55}$$

В данном случае при постоянных T и p уравнение Гиббса — Дюгема (6.39) можно записать в виде

$$n_1\delta\mu_1 + n_u\delta\mu_u + n_+\delta\mu_+ + n_-\delta\mu_- = 0, \tag{27.56}$$

где компонент 1 — растворитель.
Но

$$\frac{n_+}{\nu_+} = \frac{n_-}{\nu_-} = \frac{n_+ + n_-}{\nu}. \tag{27.57}$$

Подставляя эти значения n_+ и n_- в (27.56) и используя определение среднего химического потенциала (27.19), получим

$$n_1\delta\mu_1 + n_u\delta\mu_u + (n_+ + n_-)\delta\mu_\pm = 0. \tag{27.58}$$

Для *сильного электролита* $n_u = 0$, и это уравнение упрощается до

$$n_1\delta\mu_1 + \nu n_2\delta\mu_\pm = 0. \tag{27.59}$$

Для *слабого электролита* в соответствии с условием равновесия реакции диссоциации

$$\mu_u = \nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_- = \nu\mu_\pm, \tag{27.60}$$

уравнение (27.58) можно записать в любой из следующих двух форм:

$$n_1\delta\mu_1 + n_2\delta\mu_2 = 0, \tag{27.61}$$

$$n_1\delta\mu_1 + \nu n_2\delta\mu_\pm = 0, \tag{27.62}$$

вторая из которых совпадает с (27.59).

Исследуем случай разбавленного раствора сильного 1 : 1 электролита. Здесь $m_+ = m_- = m_2$, и (ср. (27.22))

$$\mu_\pm = \mu_\pm^{m}(T, p) + \mathbf{R}T\ln m_2\gamma_\pm^{*}. \tag{27.63}$$

Химический потенциал растворителя можно записать следующим образом:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + \mathbf{R}T\phi\ln x_1 = \mu_1^0 - \mathbf{R}T\phi\Sigma x_s =$$

$$= \mu_1^0 - \frac{\mathbf{R}TM_1\phi}{1000}(m_+ + m_-) = \mu_1^0 - \frac{2\mathbf{R}TM_1}{1000}\phi m_2. \tag{27.64}$$

В соответствии с (27.59)

$$\delta\mu_\pm = -\frac{n_1}{\nu n_2}\delta\mu_1 = -\frac{1000}{\nu m_2 M_1}\delta\mu_1. \tag{27.65}$$

При постоянных T и p из уравнений (27.63), (27.64) и (27.65) следует[1]

$$\delta \ln \gamma_{\pm}^{*} = -\frac{\delta[m_2(1-\phi)]}{m_2}. \tag{27.66}$$

Поскольку в качестве стандартного состояния выбран предельно разбавленный раствор, то $\gamma_{\pm}^{*} \to 1$ при $m_2 \to 0$, и интегрирование этого уравнения приводит к

$$\ln \gamma_{\pm}^{*} = -\int_0^{m_2} \frac{d[m_2(1-\phi)]}{m_2}. \tag{27.67}$$

Если из криоскопических измерений коэффициент ϕ известен как функция m_2, по этому уравнению можно вычислить $\gamma_{\pm}^{*}$. В рассматриваемом случае ϕ совпадает с ϕ_d. Необходимо, однако, отметить, что интегрирование от $m_2 = 0$ приводит к сильно различающимся результатам, в зависимости от того, какую аналитическую форму кривой $\phi(m_2)$ мы выбрали для экстраполяции ее на бесконечное разбавление. Теоретической основой такой экстраполяции является предельный закон Дебая — Хюккеля, который мы рассмотрим в следующем параграфе[2].

Таким же образом можно рассмотреть случай слабого электролита. Мы уже видели, что (27.62) совпадает с (27.59), так что уравнение (27.65) применимо также и к слабым электролитам. В этом случае

$$\mu_1 = \mu_1^0 + \mathbf{R}T\phi_d \ln x_{1,d} = \mu_1^0 - \mathbf{R}T\phi_d \frac{M_1}{1000}\nu m_2, \tag{27.68}$$

$$\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^{m} + \mathbf{R}T \ln m_{\pm}\gamma_{\pm}^{*}, \tag{27.69}$$

где

$$m_{\pm}^{\nu} = m_{+}^{\nu_+} m_{-}^{\nu_-} = \nu_{+}^{\nu_+} \nu_{-}^{\nu_-} m_2^{\nu}. \tag{27.70}$$

Используя (27.65), получим

$$\delta \ln m_{\pm}\gamma_{\pm}^{*} = \frac{\delta(\phi_d m_2)}{m_2}, \tag{27.71}$$

что в сочетании с (27.70) приводит к

$$\delta \ln \gamma_{\pm}^{*} = -\delta \ln \varepsilon - \frac{\delta[m_2(1-\phi_d)]}{m_2}. \tag{27.72}$$

В бесконечно разбавленном растворе $\gamma_{\pm}^{*} \to 1$ и $\varepsilon \to 1$, и, интегрируя, получим

$$\ln \gamma_{\pm}^{*} = \ln \frac{1}{\varepsilon} - \int_0^{m_2} \frac{d[m_2(1-\phi_d)]}{m_2} \tag{27.73}$$

Ван Риссельберг[3] предложил другой метод вычисления $\gamma_{\pm}^{*}$, при использовании которого не нужно знать ε, если предположить, что выполняется закон Дебая — Хюккеля. Им также детально обсуждена взаимосвязь между тремя возможными способами описания растворов электро-

[1] См. Льюис и Рендалл [32], стр. 343; Харнед и Оуэн [27], уравнение (1-9-11).
[2] Ср. Харнед и Оуэн, цит. выше, стр 289; Van Rysselberghe, цит. выше.
[3] Цит. выше.

литов [1]: игнорируя диссоциацию (как в ϕ_a), зная действительную степень ионизации (как в ϕ) или допуская полную диссоциацию (как в ϕ_d). Кроме того, им установлена связь между тремя коэффициентами активности, соответствующими этим трем способам описания.

§ 10. ПРЕДЕЛЬНЫЙ ЗАКОН ДЛЯ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Мы уже указывали (гл. XXI, § 5), что коэффициенты активности в растворах сильных электролитов характеризуются совсем иным поведением, чем в растворах неэлектролитов. В достаточно разбавленном растворе неэлектролита (см. (21.42))

$$1 - \phi \infty c_2, \tag{27.74}$$

в то время как в растворах сильных электролитов экспериментально найдено, что

$$1 - \phi \infty c_2^{1/2}. \tag{27.75}$$

Как мы уже видели, производная $1 - \phi$ по концентрации в начале координат имеет конечное значение для раствора неэлектролита, но становится бесконечно большой в растворах электролитов. Такое поведение сильных электролитов обусловлено наличием дальнодействующих электростатических сил между ионами в растворе [2]. Статистическая теория в форме, развитой Дебаем и Хюккелем, приводит к следующему выражению для коэффициента активности иона с зарядом z_i в очень разбавленном растворе с ионной силой I (ср. (27.38)):

$$\lg \gamma_i^* = -z_i^2 \frac{\sqrt{2\pi}}{2{,}3026} \frac{e^2 N^2}{(\varepsilon R T)^{3/2}} \sqrt{I}, \tag{27.76}$$

где N — число Авогадро, e — заряд электрона, ε — диэлектрическая постоянная растворителя и R — газовая постоянная; ионная сила выражена в *моль/см*^{3}. Чтобы выразить I в молях на литр, это уравнение нужно умножить на $10^{3/2}$; тогда для водных растворов при 25° С можно записать

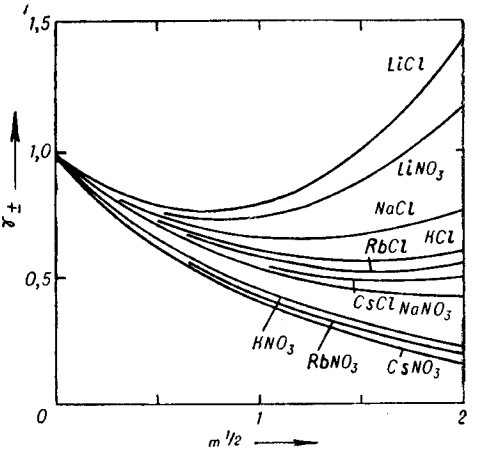


Рис. 27.2. Средние ионные коэффициенты активности некоторых сильных электролитов.

$$\lg \gamma_i^* = -0{,}507 z_i^2 \sqrt{I}. \tag{27.77}$$

Это уравнение прекрасно согласуется с экспериментальными данными, например, с уравнением (27.42) в § 7.

---

[1] P. Van Rysselberghe, Bull. Ac. Roy. Belg. (Cl. Sc), 20, 234 (1934); J. Phys. Chem., 39, 415 (1935).

[2] S. R. Milner. Phil. Mag., 23, 551 (1912); P. Debye, E. Hückel. Phys. Zeit., 24, 185; (1924); ср. Фальгенгаген [18]; Харнед и Оуэн [27]; Фаулер и Гуггенгейм [20], гл. IX.

Из (27.76) легко получить средний ионный коэффициент активности, а из (27.66) — выражение для осмотического коэффициента в очень разбавленном растворе.

Средние ионные коэффициенты активности некоторых сильных 1 : 1 электролитов изображены на рис. 27.2. Видно, что в очень разбавленных растворах все эти кривые стремятся к одной и той же предельной линии.

§ 11. КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ РАСТВОРЫ

Теория концентрированных растворов электролитов еще не разработана. Неоднократно предлагались различные поправки, имеющие целью сделать закон Дебая — Хюккеля применимым к более концентрированным растворам[1], но эти поправки или являются эмпирическими, или, в лучшем случае, имеют ненадежное теоретическое обоснование, и мы не будем касаться здесь этого вопроса.

При повышенных концентрациях уже нельзя считать раствор просто непрерывной средой. Необходимо принимать во внимание его молекулярную структуру и в особенности изменение этой структуры при увеличении концентрации ионов. Например, было найдено, что для хлоридов щелочных металлов отклонения от предельного закона Дебая — Хюккеля уменьшаются в ряду Li, Na, K, Rb, Cs. Теплоты гидратации этих ионов изменяются в той же самой последовательности[2]. Поэтому кажется вероятным, что отклонения от предельного закона связаны с интенсивностью взаимодействия между растворенными ионами и растворителем. Подобное заключение подтверждается исследованием Стюарта[3], который нашел, что изменение парциального мольного объема ионов с изменением концентрации растворителя тесно связано с проявляющимися при изучении рассеяния рентгеновых лучей изменениями структуры воды в том же растворе. К сожалению, удовлетворительные количественные теории, позволяющие объяснить эти сложные явления, пока отсутствуют[4].

---

[1] См. Харнед и Оуэн, [27].

[2] Ср. J. D. Bernal, R. H. Fowler, J. Chem. Phys., **1**, 515 (1933); J. Beck, Phys. Zeit. **40**, 474 (1939); D. D. Eley. Trans. Faraday Soc., **40**, 184 (1944). [См. также В. А. Михайлов, С. И. Дракин, Изв. Сиб. отд. АН СССР, **1960**, № 6, 44 (Прим. ред.)]

[3] G. W. Stewart. J. Chem. Phys., **7**, 869 (1939).

[4] С современным состоянием этого вопроса можно ознакомиться по книгам: Р. Робинсон, Р Стокс. Растворы электролитов, ИЛ, М., 1963; The structure of electrolytic solutions, ed. by W. J. Hamer. John Wiley and sons, Inc., N. Y., 1959 (*Прим. ред.*)

ГЛАВА XXVIII

АЗЕОТРОПИЯ

§ 1. УСЛОВИЯ АЗЕОТРОПНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

Если в закрытой системе масса одной из фаз увеличивается за счет других фаз, причем состав ни одной из фаз системы не изменяется, то говорят, что в этом случае имеет место азеотропное превращение.

В этом параграфе мы рассмотрим условия, при которых может происходить такое превращение. При этом мы ограничимся случаем двухфазной системы, в которой не происходит никаких химических реакций, отличных от перехода компонентов из одной фазы в другую.

Из определения азеотропного превращения следует

$$\frac{dx_i'}{dt} = 0; \quad \frac{dx_i''}{dt} = 0 \qquad (i = 1, 2, \ldots, c), \tag{28.1}$$

или в более развернутой форме (ср. (1.3))

$$\frac{dn_i'}{dt} - x_i' \frac{dn'}{dt} = 0; \quad \frac{dn_i''}{dt} - x_i'' \frac{dn''}{dt} = 0. \tag{28.2}$$

Поскольку система является закрытой, то

$$\frac{dn_i'}{dt} = -\frac{dn_i''}{dt}; \quad \frac{dn'}{dt} = -\frac{dn''}{dt}. \tag{28.3}$$

Условия (28.2) означают, следовательно, что

$$x_i' = x_i'' \qquad (i = 1, 2, \ldots, c) \tag{28.4}$$

и, кроме того,

$$\frac{1}{x_1'}\frac{dn_1'}{dt} = \frac{1}{x_2'}\frac{dn_2'}{dt} = \ldots = \frac{dn'}{dt}. \tag{28.5}$$

Эти условия азеотропного превращения распадаются на две группы[1]. Согласно первой из них, (28.4), обе фазы должны иметь одинаковый состав,

---

[1] Th. De Donder, Affinité, III [8], p. 27; Bull. Ac. Roy. Belg. (Cl. Sc.), **18**, 888 (1932); G. Schouls. Bull. Ac. Roy. Belg. (Cl. Sc), **17**, 47 (1931); **18**, 1160 (1932); Bull. Soc. Chim. Belg., **49**, 214 (1940); относительно общего случая, соответствующего любому числу фаз и реакций, см. R. Defay, Bull. Ac. Roy. Belg. (Cl. Sc.), **39**, 465 (1943).

выраженный в мольных долях: система *однородна по составу*. Вторая группа, (28.5), означает, что скорость переноса каждого компонента пропорциональна его мольной доле в системе.

Нетрудно убедиться, что необходимые условия (28.4) и (28.5), если они выполняются в каждый момент времени, достаточны для того, чтобы обеспечить постоянство мольной доли любого компонента в каждой из фаз в течение всего превращения; по существу это является самоочевидным следствием рассмотренных выше общих условий.

В дальнейшем в этой главе мы ограничимся рассмотрением систем, однородных по составу. Связь между ними и появлением азеотропных превращений настолько тесна, что мы будем называть такие системы *азеотропными состояниями*. Условия, связанные со скоростью переноса и соответствующие минимальной скорости возрастания энтропии, мы рассматривать здесь не будем.

Азеотропные превращения в системах, в которых, помимо переноса веществ из фазы в фазу, могут протекать химические реакции, или в системах, состоящих более чем из двух фаз, не обязательно связаны с состояниями однородного состава и соответствуют более общему классу *безразличных состояний*. Изучение систем однородного состава является естественным введением в более общую проблему безразличных состояний.

Мы не будем возвращаться здесь к свойствам состояний однородного состава, которые уже установлены нами ранее. Напомним лишь, что состоянию однородного состава соответствует экстремальное значение (максимум, минимум или точка перегиба с горизонтальной касательной) равновесного давления при постоянной температуре или экстремальное значение равновесной температуры при постоянном давлении (теоремы Гиббса — Коновалова, гл. XVIII, § 6 и 9).

§ 2. ТЕПЛОТА АЗЕОТРОПНОГО ИСПАРЕНИЯ

Рассмотрим *равновесное азеотропное превращение*, т. е. равновесное превращение, в том смысле, в котором оно было определено в гл. XIX, § 1; в ходе его состав фаз остается постоянным. Покажем, что превращение такого рода должно протекать при постоянных температуре и давлении.

При равновесном превращении сродство всех процессов переноса должно оставаться равным нулю, т. е.

$$\left.\begin{aligned} \mathbf{A}_1 &= \mu_1'(T, p, x_2^0, \ldots, x_c^0) - \mu_1''(T, p, x_2^0, \ldots, x_c^0) = 0; \\ \mathbf{A}_2 &= \mu_2'(T, p, x_2^0, \ldots, x_c^0) - \mu_2''(T, p, x_2^0, \ldots, x_c^0) = 0, \end{aligned}\right\} \tag{28.6}$$

где индекс ^{0} означает, что x_i остается постоянным и одинаковым в обеих фазах. Таким образом, мы имеем два уравнения и только две переменные T и p; поэтому в общем случае каждому набору $x_1^0, \ldots, x_c^0$ соответствует только одна пара значений T и p. Отсюда следует, что *в ходе рассматриваемого превращения температура и давление должны оставаться постоянными.*

Поэтому количество теплоты, поглощаемой системой в ходе превращения, которое в общем случае определяется формулой (2.13)

$$dQ = C_{p,\xi} dT + h_{T,\xi} dp + \sum_i (h_{T,p})_i \, d\xi_i, \tag{28.7}$$

сводится к простому равенству

$$dQ = \sum_i \Delta'' h_i \, d\xi_i. \tag{28.8}$$

В этом уравнении $\Delta'' h_i$ — изменение энтальпии, связанное с переносом компонента i из первой фазы во вторую, а ξ_i — степень полноты этого переноса. Поскольку состав остается постоянным, то

$$d\xi_i = dn_i'' = x_i \, dn''.$$

Если одна из фаз является паром, (28.8) можно записать в виде

$$\frac{dQ}{dn^{\text{г}}} = \sum_i x_i \Delta_e h_i. \tag{28.9}$$

Это выражение определяет теплоту, поглощаемую системой при азеотропном испарении одного моля смеси при постоянных T и p. Эту величину называют скрытой теплотой азеотропного испарения; обозначим ее $\Delta_a h$, т. е.

$$\Delta_a h = \sum_i x_i \Delta_e h_i. \tag{28.10}$$

Так как система однородна по составу, эту теплоту можно выразить через мольные энтальпии двух фаз (см. (2.36) и (1.25)):

$$\sum_i x_i \Delta_e h_i = \sum_i x_i (h_i^{\text{г}} - h_i^{\text{ж}}) = h^{\text{г}} - h^{\text{ж}}, \tag{28.11}$$

откуда

$$\frac{dQ}{dn^{\text{г}}} = \Delta_a h = h^{\text{г}} - h^{\text{ж}}. \tag{28.12}$$

Точно таким же способом можно найти изменения объема и энтропии системы при азеотропном испарении одного моля смеси. Они соответственно равны

$$\frac{dV}{dn^{\text{г}}} = \sum_i x_i \, \Delta_e v_i = v^{\text{г}} - v^{\text{ж}} \tag{28.13}$$

и

$$\frac{dS}{dn^{\text{г}}} = \sum_i x_i \Delta_e s_i = s^{\text{г}} - s^{\text{ж}}. \tag{28.14}$$

Наконец, в соответствии с уравнением (19.1), которое приложимо ко всякому равновесному переходу, получим

$$\frac{dQ}{dn^{\text{г}}} = T \frac{dS}{dn^{\text{г}}} \tag{28.15}$$

или

$$h^{\text{г}} - h^{\text{ж}} = T(s^{\text{г}} - s^{\text{ж}}). \tag{28.16}$$

Эти формулы полностью аналогичны формулам, описывающим процесс испарения чистого вещества; это обусловлено тем, что в обоих случаях превращение происходит при постоянных температуре, давлении и составе.

§ 3. КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ В СОСТОЯНИЯХ ОДНОРОДНОГО СОСТАВА [1]

По-прежнему ограничиваясь двойными двухфазными системами с однородным составом, найдем, что уравнения (18.28) и (18.29) при этом сводятся к

$$\left.\begin{aligned} \ln\frac{\gamma_1''}{\gamma_1'} &= \int_{T_1^0}^{T}\frac{\Delta_i h_1^0}{RT^2}\,dT - \frac{1}{RT}\int_{p_1^0}^{p}\Delta_i'' v_1^0\,dp; \\ \ln\frac{\gamma_2''}{\gamma_2'} &= \int_{T_2^0}^{T}\frac{\Delta_i'' h_2^0}{RT^2}\,dT - \frac{1}{RT}\int_{p_2^0}^{p}\Delta_i'' v_2^0\,dp. \end{aligned}\right\} \qquad (28.17)$$

Рассмотрим сначала случай, отвечающий фиксированному давлению p^0. Тогда, полагая, что теплоты переноса в рассматриваемом температурном интервале не зависят от температуры, получим:

$$\ln\frac{\gamma_1''}{\gamma_1'} = -\frac{\Delta_i'' h_1^0}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_1^0}\right); \quad \ln\frac{\gamma_2''}{\gamma_2'} = -\frac{\Delta_i'' h_2^0}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_2^0}\right). \qquad (28.18)$$

В этих уравнениях T — азеотропная температура при давлении p^0, T_1^0 и T_2^0 — температуры, при которых чистые вещества при этом давлении находятся в равновесном двухфазном состоянии.

Если система состоит из жидкой и паровой фаз, то в первом приближении можно считать пар идеальной газовой смесью, для которой γ_1'' и γ_2'' равны единице; кроме того, в этом случае T_1^0 и T_2^0 являются соответственно температурами кипения двух чистых веществ при давлении p^0.

В качестве примера рассмотрим азеотропную смесь этилового спирта и четыреххлористого углерода [2]. При давлении, равном одной атмосфере, азеотропная температура равна 65,08° С.

В этой системе для спирта: $T_1^0 = 351°$ К; $\Delta_e h_1^0 = 9970$ *кал/моль* и для четыреххлористого углерода: $T_2^0 = 350°$ К; $\Delta_e h_2^0 = 6800$ *кал/моль*.

Отсюда

$$\ln\gamma_1^{ж} = \frac{9970}{2}\left(\frac{1}{338}-\frac{1}{351}\right) \simeq 0{,}50,$$

$$\ln\gamma_2^{ж} = \frac{6800}{2}\left(\frac{1}{338}-\frac{1}{350}\right) \simeq 0{,}35$$

$$\gamma_1^{ж} \simeq 1{,}65 \text{ и } \gamma_2^{ж} \simeq 1{,}42.$$

Придавая фиксированное значение температуре, а не давлению, и по-прежнему считая паровую фазу идеальной газовой смесью, получим (см. (18.24))

---

[1] I. Prigogine, J. Phys. Rad. 5, 185 (1944).
[2] Лека [31], стр. 195.

$$\Delta_e v_1^v \simeq \Delta_e v_2^0 \simeq RT/p, \tag{28.19}$$

что приводит к

$$\gamma_1' = p/p_1^0; \qquad \gamma_2' = p/p_2^0. \tag{28.20}$$

Система н-гексан — этилиодид [1] при 60° С образует азеотроп с давлением пара 640 *мм*. Для чистых компонентов $p_1^0 = 575$ *мм* (гексан); $p_2^0 = 510$ *мм* (этилиодид), откуда

$$\gamma_1^{ж} = 1{,}11; \quad \gamma_2^{ж} = 1{,}25.$$

Для рассмотренной выше системы этиловый спирт — четыреххлористый углерод при 65,08° С

$$p_1^0 = 448{,}8 \text{ мм},$$

$$p_2^0 = 530{,}9 \text{ мм},$$

$$p = 760 \text{ мм},$$

т. е.

$$\gamma_1^{ж} \simeq 1{,}69; \quad \gamma_2^{ж} \simeq 1{,}43,$$

что находится в соответствии с полученными ранее значениями.

Таким образом, коэффициенты активности в азеотропных состояниях вычисляются очень просто. Положение азеотропной точки, если она имеется, можно поэтому использовать [2] для определения двух параметров какой-либо из эмпирических формул для коэффициентов активности (см., например, гл. XXI, § 5).

§ 4. РЕГУЛЯРНЫЕ РАСТВОРЫ И СОСТОЯНИЯ ОДНОРОДНОГО СОСТАВА

Выше мы показали, что коэффициенты активности компонентов азеотропной смеси могут быть легко вычислены, если известны свойства чистых компонентов и температура и давление азеотропного состояния. В этом параграфе мы исследуем возможность предсказания состояний однородного состава, если известно поведение коэффициентов активности компонентов смеси в зависимости от температуры и давления.

Как уже было показано, коэффициенты активности в растворах неэлектролитов можно записать в виде разложения в ряд по мольным долям (гл. XXI, § 5). Мы ограничимся здесь простыми уравнениями (21.52), хотя аналогичные вычисления можно проделать и при любом другом законе изменения коэффициентов активности.

В присутствии пара для раствора при данной температуре

$$\ln \gamma_1^{ж} = \alpha_2 x_2^2; \qquad \ln \gamma_2^{ж} = \alpha_2 x_1^2, \tag{28.21}$$

откуда, в соответствии с (28.20), в состоянии однородного состава

$$\ln p/p_1^0 = \alpha_2 x_2^2; \qquad \ln p/p_2^0 = \alpha_2 x_1^2. \tag{28.22}$$

Поэтому, если коэффициент α_2 известен, можно сразу же вычислить давление и состав азеотропа при рассматриваемой температуре. Если α_2 не-

[1] Тиммерманс [45], стр. 180.

[2] Ср. H. C. Carlson, A. P. Colburn. Ind. Eng. Chem., **34**, 581 (1942).

известен, применимость уравнений (28.22) можно проверить, исключая α_2 делением одного уравнения на другое, что дает

$$\frac{x_2^2}{(1-x_2)^2} = \frac{\ln p/p_1^0}{\ln p/p_2^0}. \tag{28.23}$$

Решая это уравнение относительно x_2, получим

$$x_2 = \left\{1 + \sqrt{\frac{\ln p/p_2^0}{\ln p/p_1^0}}\right\}^{-1}. \tag{28.24}$$

Здесь нужно взять положительное значение квадратного корня, так как x_2, разумеется, не должна превышать единицу. Это уравнение было получено Киреевым [1]. Поступая таким образом, для системы *н*-гексан — йодистый этил, данные о которой были приведены выше, мы находим, что в азеотропной смеси, кипящей при 60° С, мольная доля этилиодида должна быть равна 0,41; наблюдаемое значение равно 0,39. Расхождение объясняется отчасти неподчинением рассматриваемых растворов уравнениям (28.21), а отчасти тем, что не была учтена неидеальность пара.

Рассмотрим теперь систему при постоянном давлении. Чтобы использовать уравнения (28.18) для вычисления азеотропной температуры T, необходимо знать влияние температуры на коэффициент α_2. В первом приближении воспользуемся уравнением (21.52′), в котором предполагается, что коэффициент α обратно пропорционален T, т. е. будем считать растворы регулярными.

Пренебрегая неидеальностью пара, из (28.18) получим

$$\left.\begin{aligned} \frac{\alpha}{RT} x_2^2 &= \frac{\Delta_e h_1^0}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^0}\right); \\ \frac{\alpha}{RT} x_1^2 &= \frac{\Delta_e h_2^0}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_2^0}\right). \end{aligned}\right\} \tag{28.25}$$

Исключая из этих уравнений α, найдем

$$\frac{x_2^2}{(1-x_2)^2} = \frac{\Delta_e h_1^0}{T_1^0} \frac{T_2^0}{\Delta_e h_2^0} \frac{T_1^0 - T}{T_2^0 - T}. \tag{28.26}$$

Поскольку $\Delta_e h^0 / T$ является энтропией испарения чистой жидкости в ее точке кипения, для смеси двух жидкостей, имеющих одинаковые константы Трутона, справедлива приближенная формула

$$\frac{x_2}{1-x_2} = \sqrt{\frac{T_1^0 - T}{T_2^0 - T}}. \tag{28.27}$$

---

[1] В. А. Киреев. Acta Physicochem. URSS, **14**, 371 (1941); ср. E. F. G. Herington. J. Chem. Soc., 1947, 597.

Если же обозначить отношение констант Трутона через c^2, то

$$\frac{x_2}{1-x_2} = c\sqrt{\frac{T_1^0 - T}{T_2^0 - T}}. \quad (28.27')$$

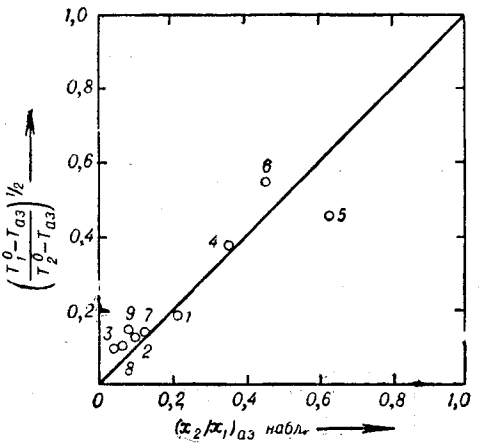
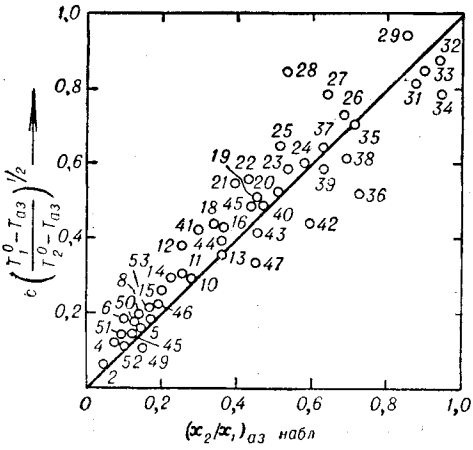


Рис. 28.1. Азеотропы в системах, содержащих ацетон. Индекс 1 приписан компоненту, температура кипения которого ближе к азеотропной температуре:
1 — ацетон — изобутилхлорид; *2* — ацетон — йодистый этил; *3* — ацетон — бромистый бутил; *4* — ацетон — пропилмеркаптан; *5* — ацетон — метилацетат; *6* — ацетон — диаллил; *7* — ацетон *н*-гексан; *8* — ацетон — циклогексан; *9* — ацетон — этилпропиловый эфир.

Эти уравнения можно проверить, используя две сводки данных, составленных Лека. Сначала возьмем данные для девяти азеотропных систем, образуемых ацетоном с рядом органических соединений, каждое из которых является «нормальной» жидкостью, в связи с чем их константы Трутона в первом приближении равны [1]. Эти данные изображены на рис. 28.1 в виде графика, соответствующего уравнению (28.27); теоретическое уравнение вполне удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными, за исключением системы ацетон — метилацетат. Уравнение (28.27′) следует считать полуэмпирическим, так как жидкости с сильно различающимися константами Трутона вряд ли могут образовывать регулярные растворы. Интересно все же выяснить, приложимо ли это уравнение к многочисленным азеотропам, образуемым этиловым спиртом с органическими галогенсодержащими соединениями [2]. Данные об этих системах при $p = 1$ *атм* приведены в табл. 28.1; в нее включены также величины δ и Δ, которые будут обсуждены в § 9.

Для этилового спирта константа Трутона равна приблизительно 28 *кал/град·моль*, в то время как у всех других веществ эта константа имеет нормальное значение. Поэтому нужно принять $c^2 = 1{,}4$; результаты проверки (28.27′) приведены на рис. 28.2, точки на котором пронумерованы в соответствии с табл. 28.1. Чтобы упростить изображение, индек-



Для этилового спирта константа Трутона равна приблизительно 28 *кал/град·моль*, в то время как у всех других веществ эта константа имеет нормальное значение. Поэтому нужно принять $c^2 = 1{,}4$; результаты проверки (28.27′) приведены на рис. 28.2, точки на котором пронумерованы в соответствии с табл. 28.1. Чтобы упростить изображение, индек-

Рис. 28.2. Проверка уравнения (28.27′) на примере азеотропных смесей этилового спирта с галогенсодержащими органическими соединениями.

[1] M. Lecat. L'Azeotropisme, 1st part (Bruxelles, 1918).
[2] Лека [31], стр. 195.

Таблица 28.1

Азеотропы, образуемые этиловым спиртом ($t_{кип} = 78{,}3°$ С) с различными галогенсодержащими соединениями

№ п.п.	Галогенсодержащее соединение, Н	t кипения (760 мм), °С		Δ	δ	Состав $(w_H)_{аз}$
		Н	азеотроп			
1	2	3	4	5	6	7
1	*Цис*-1-хлорпропен	32,8	32,1	45,5	0,7	—
2	*Изо*-пропилхлорид	34,8	34,5	43,5	0,3	0,03
3	*Транс*-1-хлорпропен	37,4	36,7	40,9	0,7	—
4	Этилбромид	38,4	37,6	39,9	0,8	0,03
5	Метилиодид	42,5	41,2	35,8	1,3	0,032
6	Аллилхлорид	45,3	43,5	33,0	1,8	0,05
7	Пропилхлорид	46,65	45,0	31,65	1,65	0,06
8	*Транс*-дихлорацетилен	48,35	46,5	29,95	1,85	0,06
9	2-Бромпропен	48,35	46,2	29,95	2,15	—
10	Этилиденхлорид	57,35	54,6	20,95	2,65	0,115
11	*Цис*-1-бромпропен	57,8	54,6	20,5	3,2	0,09
12	2-Хлорбутен-1	58,5	53,8	19,8	4,7	0,115
13	*Изо*-пропилбромид	59,35	55,0	18,95	4,15	0,12
14	*Цис*-дихлорацетилен	60,25	57,7	18,5	2,55	0,098
15	Хлороформ	61,2	59,35	17,1	1,85	0,07
16	*Транс*-2-хлорбутен-2	62,6	57,0	15,7	5,6	0,154
17	*Транс*-1-бромпропен	63,25	58,7	15,05	4,55	—
18	*Цис*-1-хлорбутен-1	63,5	58,0	14,8	5,5	0,148
19	*Цис*-2-хлорбутен-2	66,8	60,2	11,5	6,6	0,184
20	*Транс*-1-хлорбутен-1	68,1	61,4	10,2	6,7	0,202
21	*Изо*-бутилхлорид	68,9	61,45	9,45	7,4	0,163
22	Хлоргидроксиацетон	70,5	64,0	7,8	6,5	0,15
23	Аллилбромид	70,5	62,8	7,8	7,7	0,17
24	Пропилбромид	71,0	62,75	7,3	8,25	0,175
25	Этилиодид	72,3	63,0	6,0	9,3	0,13
26	*Транс*-хлорбромэтилен	75,3	66,3	3,0	9,0	0,18
27	Четыреххлористый углерод	76,75	65,08	1,65	11,7	0,158
28	Бутилхлорид	78,5	66,0	0,2	12,3	0,21
29	2-Бромбутен-1	81,0	67,5	2,7	10,8	0,222
30	Этиленхлорид	83,5	70,5	5,2	7,8	—
31	*Цис*-хлорбромэтилен	84,6	72,4	6,3	5,9	0,267
32	*Транс*-2-бромбутен-2	85,55	69,1	7,25	9,1	0,267
33	*Цис*-1-бромбутен-1	86,15	69,7	7,85	8,6	0,276
34	Трихлорэтилен	86,95	70,9	8,65	7,4	0,27
35	*Изо*-пропилиодид	89,45	71,7	11,15	6,6	0,275
36	Дихлорбромметан	90,1	75,5	11,8	2,8	0,28
37	*Изо*-бутилбромид	91,4	72,45	13,1	5,85	0,35
38	*Цис*-2-бромбутен-2	93,9	72,3	15,6	6,0	0,336
39	*Транс*-1-бромбутен-1	94,7	72,9	16,4	5,4	0,357
40	1,2-Дихлорпропан	96,25	74,7	17,95	3,6	0,473
41	Дибромметан	97,0	75,5	18,7	2,8	0,45
42	*Изо*-амилхлорид	99,8	74,8	21,5	3,5	0,42
43	Бутилбромид	100,3	75,0	22,0	3,3	0,43
44	Аллилиодид	102,0	75,2	23,7	3,1	0,43

Окончание табл. 28.1

1	2	3	4	5	6	7
45	Пропилиодид	102,4	75,4	24,1	2,9	0,44
46	*Несимм*-дихлорбромэтилен	107,5	77,25	29,2	1,25	0,605
47	*Транс*-дибромацетилен	108	75,7	29,7	2,6	0,36
48	*Цис*-дибромацетилен	112	77,8	33,7	0,5	0,675
49	1,1,2-Трихлорэтан	113,65	77,8	35,35	0,5	0,70
50	*Симм-цис*-дихлорбромэтилен	113,8	77,4	35,5	0,9	0,691
51	*Изо*-амилбромид	120,3	77,7	42,0	0,6	0,76
52	*Изо*-бутилиодид	121,0	77,65	42,7	0,65	0,73
53	Тетрахлорэтилен	121,2	76,65	42,9	1,65	≃0,63

сы 1 и 2 для каждой пары жидкостей выбирались с таким расчетом, чтобы x_2/x_1 было меньше единицы; c^2 соответственно придавались значения 1,4 или 1 / 1,4.

Согласие с уравнением (28.27′) в целом является удивительно хорошим; однако для смесей муравьиной кислоты с органическими галогенсодержащими соединениями согласие получается гораздо менее удовлетворительным[1].

§ 5. СОСТОЯНИЯ ОДНОРОДНОГО СОСТАВА В СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Рассуждения, в основном аналогичные приведенным выше, можно применить также к состояниям однородного состава в непрерывных рядах смешанных кристаллов. Уравнение (21.52′) приложимо не только к жидким растворам, но и к смешанным кристаллам, поэтому вместо (28.25) во всех точках однородного состава в таких системах выполняются условия

$$\left.\begin{aligned} \frac{\alpha^{\text{т}}-\alpha^{\text{ж}}}{\mathbf{R}T}x_2^2 &= \frac{\Delta_f h_1^0}{\mathbf{R}}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_1^0}\right);\\ \frac{\alpha^{\text{т}}-\alpha^{\text{ж}}}{\mathbf{R}T}x_1^2 &= \frac{\Delta_f h_2^0}{\mathbf{R}}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_2^0}\right), \end{aligned}\right\} \qquad (28.28)$$

где $\Delta_f h_1^0$ и $\Delta_f h_2^0$ — теплоты плавления компонентов 1 и 2. Поделив одно уравнение на другое, получим уравнение, аналогичное (28.26), только вместо теплот испарения в нем будут стоять теплоты плавления. Далее, если энтропии плавления равны, получим (28.27).

Применимость (28.27) на примере ряда бинарных сплавов иллюстрируется рис. 28.3. Индексы 1 и 2 по-прежнему выбирались таким образом, чтобы x_2/x_1 было меньше единицы. Системы Mn — Co, Fe — V, Ni — Pd хорошо согласуются с (28.27), для систем Au — Cu, Ni — V и Cu — Mn соответствие является плохим, по-видимому, в связи с тем, что одна из фаз (вероятно, твердая) не является регулярным раствором.

По положению состояния однородного состава, используя (28.28), можно вычислить $\alpha^{\text{т}}-\alpha^{\text{ж}}$. Так, для системы Co — Mn найденная таким обра-

[1] I. Prigogine, цит. выше.

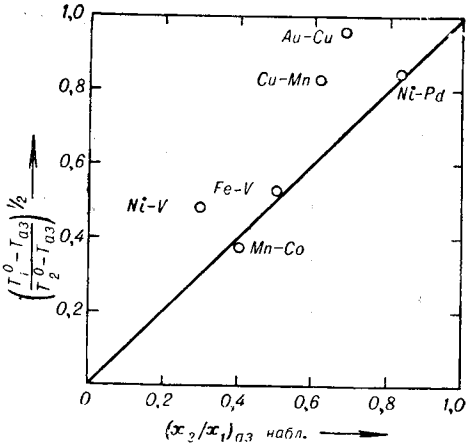


Рис. 28.3. Проверка уравнения (28.27) на смешанных кристалла х.

зом величина равна 1070 *кал/моль*. Это очень высокое значение показывает, что отклонение от идеальности, характеризуемое величиной α, в твердом состоянии гораздо больше, чем в жидкостях.

§ 6. ЛИНИЯ ОДНОРОДНОГО СОСТАВА

Теперь мы можем рассмотреть ряд состояний однородного состава, соответствующий одновременному изменению всех трех величин T, p и x_2. Эти переменные всегда связаны двумя уравнениями (28.17), поэтому только одна из них может изменяться независимо. Таким образом, состояния однородного состава попадают на одну линию, называемую *азеотропной линией*. Ниже рассмотрены дифференциальные соотношения, которым должна удовлетворять эта линия [1].

Вспомним, что равновесное смещение в двухфазной двойной системе должно удовлетворять уравнениям (18.44); однако во всех точках вдоль линии однородного состава

$$x_2' = x_2'' = x_2; \qquad \delta x_2' = \delta x_2'' = \delta x_2, \tag{28.29}$$

вследствие чего уравнения (18.44) сводятся к

$$\Delta_1'' v_1 \delta p - \frac{\Delta_1'' h_1}{T}\delta T - x_2\left[\frac{\partial^2 g''}{\partial x_2''^2} - \frac{\partial^2 g'}{\partial x_2'^2}\right]\delta x_2 = 0;$$

$$\Delta_1'' v_2 \delta p - \frac{\Delta_1'' h_2}{T}\delta T + (1-x_2)\left[\frac{\partial^2 g''}{\partial x_2''^2} - \frac{\partial^2 g'}{\partial x_2'^2}\right]\delta x_2 = 0. \tag{28.30}$$

Решая эти два уравнения относительно $\delta p / \delta x_2$ и $\delta T / \delta x_2$, найдем

$$\frac{\delta p}{\delta x_2} = -\frac{x_1\Delta_1'' h_1 + x_2\Delta_1'' h_2}{\Delta_1'' v_2\Delta_1'' h_1 - \Delta_1'' v_1\Delta_1'' h_2}\left[\frac{\partial^2 g''}{\partial x_2''^2} - \frac{\partial^2 g'}{\partial x_2'^2}\right]; \tag{28.31}$$

$$\frac{1}{T}\frac{\delta T}{\delta x_2} = -\frac{x_1\Delta_1'' v_1 + x_2\Delta_1'' v_2}{\Delta_1'' v_2\Delta_1'' h_1 - \Delta_1'' v_1\Delta_1'' h_2}\left[\frac{\partial^2 g''}{\partial x_2''^2} - \frac{\partial^2 g'}{\partial x_2'^2}\right]. \tag{28.32}$$

Поделив (28.31) на (28.32), получим выражение

$$\boxed{\frac{\delta p}{\delta T} = \frac{x_1\Delta_1'' h_1 + x_2\Delta_1'' h_2}{T(x_1\Delta_1'' v_1 + x_2\Delta_1'' v_2)}} \tag{28.33}$$

являющееся дифференциальным уравнением, описывающим линию однородного состава. Это уравнение имеет такую же форму, как и уравнение

[1] W. Mund. Bull. Soc. Chim. Belg., **38**, 322 (1929); G. Schouls, [41]; Bull. Ac. Roy. Belg. (Cl. Sc), **16**, 628, 1412 (1930); **17**, 47 (1931).

Клаузиуса — Клапейрона, которое определяет линию сосуществования двух фаз для чистого вещества. Это уравнение можно упростить и привести к форме, еще более напоминающей уравнение Клаузиуса — Клапейрона. Действительно, в соответствии с (28.9), (28.13) и (28.16) ему можно придать любую из следующих эквивалентных форм:

$$\frac{\delta p}{\delta T} = \frac{1}{T}\frac{dQ/dn''}{dV/dn''}; \qquad (28.34)$$

$$\frac{\delta p}{\delta T} = \frac{\Delta_a h}{T\Delta_a v}; \qquad (28.35)$$

$$\frac{\delta p}{\delta T} = \frac{s'' - s'}{v'' - v'}. \qquad (28.36)$$

Допуская, как обычно, что паровая фаза идеальна, и пренебрегая объемом конденсированной фазы, получим

$$\frac{\partial \ln p}{\partial T} = \frac{\Delta_a h}{RT^2}. \qquad (28.37)$$

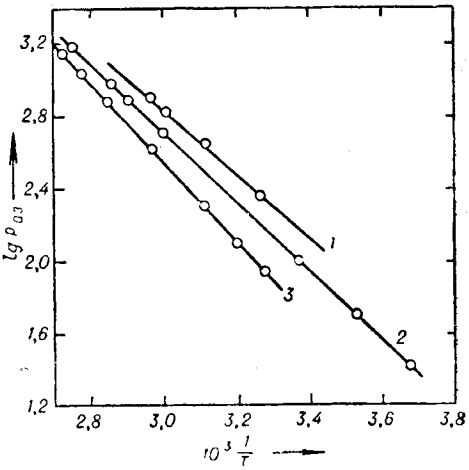


Рис. 28.4. Линейность зависимости логарифма азеотропного давления от $1/T$:

1 — этиловый спирт — четыреххлористый углерод; *2* — этиловый спирт — этилацетат; *3* — этиловый спирт — вода.

В качестве примера применимости этого уравнения на рис. 28.4 построены зависимости $\ln p$ от $1/T$ для трех типичных систем. Наклон этих линий определяет теплоту азеотропного испарения; мы нашли [1], например, что в системе вода — этиловый спирт $\Delta_a h = 10000$ *кал/моль*, а в системе этиловый спирт — этилацетат $\Delta_a h = 8700$ *кал/моль* [2].

Отметим, что значение $\Delta_a h$ в системе спирт — вода близко к скрытой теплоте испарения спирта, в то время как во второй системе $\Delta_a h$ лежит между значениями скрытых теплот испарения чистых жидкостей.

Дифференциальное уравнение (28.32) имеет весьма интересное следствие, которое мы теперь рассмотрим. Используя те же приближения, что и ранее (см. (28.19)), уравнение (28.32) можно переписать в виде

$$\frac{1}{T}\frac{\delta T}{\delta x_2} = \frac{1}{\Delta_e h_2 - \Delta_e h_1}\left[\frac{\partial^2 g''}{\partial x''^2_2} - \frac{\partial^2 g'}{\partial x'^2_2}\right], \qquad (28.38)$$

откуда

$$\frac{\delta x_2}{\delta T} = \frac{\Delta_e h_2 - \Delta_e h_1}{T\left[\dfrac{\partial^2 g''}{\partial x''^2_2} - \dfrac{\partial^2 g'}{\partial x'^2_2}\right]}. \qquad (28.39)$$

Знак знаменателя этого выражения определяется разностью

$$\frac{\partial^2 g''}{\partial x''^2_2} - \frac{\partial^2 g'}{\partial x'^2_2} \qquad (28.40)$$

[1] I. Prigogine. Bull. Soc. Chim. Belg., **52**, 95 (1943); экспериментальные данные см., например, в R. W. Merriman, J. Chem. Soc., **103**, 1790, 1801 (1913); W. Mund, G. Heim, Bull. Soc. Chim. Belg., **41**, 349 (1932).

[2] В тщательных экспериментальных исследованиях Мунда и Гейма (см. выше) показано, что теплота азеотропного испарения в этой системе изменяется от 8809 до 8290 *кал/моль* в интервале температур от 20 до 90° С.

Мы уже видели (см. (18.68) и (18.69)), что если эта величина положительна, то азеотроп соответствует минимуму T или максимуму p. В таком случае мы говорим о *положительной* азеотропии, и производная $\delta x_2 / \delta T$ имеет тот же знак, что и $\Delta_e h_2 - \Delta_e h_1$.

Другими словами, если азеотропия положительна, то с повышением температуры в азеотропе увеличивается мольная доля того компонента, который имеет бóльшую теплоту испарения из раствора.

Если же (28.40) отрицательна, азеотропное состояние соответствует максимуму T и минимуму p; этот случай называется *отрицательной азеотропией*. При отрицательной азеотропии повышение температуры приводит к уменьшению в азеотропе мольной доли компонента с бóльшей теплотой испарения.

Эти правила, установленные Вревским [1], подтверждаются во всех изученных случаях.

§ 7. ЛИНИЯ ОДНОРОДНОГО СОСТАВА В РЕГУЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ

Заменим в (28.22) α_2 на $\alpha / \mathbf{R}T$, что соответствует случаю регулярных растворов, и вычтем второе уравнение из первого. После перегруппировки членов получим

$$x_2 = \frac{1}{2} + \frac{\mathbf{R}T}{2\alpha} \ln \frac{p_2^0}{p_1^0}. \tag{28.41}$$

Логарифм давления пара чистого вещества очень близок к линейной функции $1/T$, поэтому состав азеотропа, определяемый (28.41), должен быть линейной функцией T. Этот вывод [2] подтверждается большим числом экспериментальных данных, среди которых можно упомянуть данные о системах бензол — циклогексан, этилацетат — четыреххлористый углерод и этиловый спирт — хлороформ.

Если известны α и кривые давления пара обеих жидкостей, можно рассчитать азеотропный состав, отвечающий данной температуре. В частности, если давления пара обеих жидкостей равны, азеотроп, если он существует, соответствует мольной доле каждого из компонентов, равной 0,5.

Уравнение (28.41) позволяет также прийти к другому общему правилу. Дифференцируя (28.41) по температуре, получим

$$\frac{\delta x_2}{\delta T} = \frac{\mathbf{R}}{2\alpha} \ln \frac{p_2^0}{p_1^0} + \mathbf{R}T/2\alpha \left(\frac{1}{p_2^0} \frac{dp_2^0}{dT} - \frac{1}{p_1^0} \frac{dp_1^0}{dT} \right). \tag{28.42}$$

Если оба компонента имеют близкие давления пара, можно приближенно записать

$$\frac{\delta x_2}{\delta T} = \frac{\mathbf{R}T}{2\alpha p^0} \left(\frac{dp_2^0}{dT} - \frac{dp_1^0}{dT} \right), \tag{28.43}$$

---

[1] **М.** С. Вревский. Zeit. physik. Chem., **83**, 551 (1913); см. также H. Masing. Zeit. physik. Chem., **81**, 223 (1911)

[2] **E.** A. Coulson, E. F. G. Herington. J. Chem. Soc., **1947**, 597; ср. O. Redlich, P. W. Shutz. J. Am. Chem. Soc., **66**, 1007 (1944)

где

$$p_1^0 \sim p_2^0 \sim p^0. \qquad (28.44)$$

Когда $\alpha > 0$, т. е. при наличии в системе положительного азеотропа (см. (28.22)), из (28.43) следует, что, *если два компонента, давления пара которых приблизительно равны, образуют положительный азеотроп, с повышением температуры в азеотропе увеличивается мольная доля того компонента, давление насыщенного пара которого в чистом состоянии быстрее возрастает с температурой* [1].

Аналогичное, но обратное правило можно получить для случая, когда $\alpha < 0$ и мы имеем дело с отрицательным азеотропом. По существу подобные же правила, в которых, однако, не упоминается об относительной величине давлений пара двух веществ, были эмпирически открыты Розебомом [2].

Нужно подчеркнуть, что эти правила нельзя считать вполне общими даже для действительно регулярных растворов. Для их выполнения необходимо, чтобы давления пара чистых жидкостей были настолько близки друг к другу, чтобы знак (28.43) зависел только от относительной величины dp_2^0/dt и dp_1^0/dT. Действительно, известно несколько исключений из эмпирического правила Розебома. К ним относятся, например, системы вода — этиловый спирт и пропиловый спирт — *изо*-амилиодид [3]. В этих двух случаях давления пара чистых компонентов различаются слишком сильно, и правило оказывается неприменимым.

Азеотропное давление регулярного раствора можно выразить как функцию температуры, если подставить значение x_2 из (28.41) в (28.22) и взять полусумму двух уравнений (28.22):

$$\ln p = \frac{1}{2}\ln p_1^0 p_2^0 + \frac{\alpha}{4RT} + \frac{RT}{4\alpha}(\ln p_2^0/p_1^0)^2. \qquad (28.45)$$

Если давления паров обоих компонентов близки, приближенно можно записать

$$\ln p = \frac{1}{2}\ln p_1^0 p_2^0 + \frac{\alpha}{4RT}. \qquad (28.46)$$

Согласно этому уравнению, $\ln p$, как и ранее, является линейной функцией $1/T$.

§ 8. УСЛОВИЯ СУЩЕСТВОВАНИЯ АЗЕОТРОПА

Для того чтобы в системе жидкость — пар мог существовать азеотроп, достаточно, чтобы уравнения (28.20)

$$\gamma_1^{ж}(T, p, x_2) = \frac{p}{p_1^0}; \qquad \gamma_2^{ж}(T, p, x_2) = \frac{p}{p_2^0} \qquad (28.47)$$

имели реальное решение. В состоянии однородного состава коэффициенты активности компонентов должны, таким образом, быть обратно пропорциональны давлению пара чистого вещества.

[1] Это правило очень похоже на общий закон Вревского, как того и следовало ожидать на основании уравнения Клаузиса — Клапейрона. Различие между ними состоит в том, что закон Вревского требует знания скрытых теплот испарения компонентов из азеотропного раствора, в то время как данное правило выражает ту же величину через более доступные свойства — скрытые теплоты испарения чистых жидкостей.

[2] Bakhius Roozeboom. Die heterogenen Gleichgewichte, II, 1 (Leipzig, 1904), стр. 66.

[3] См. Лека [31], стр. 185.

Чтобы в системе появился азеотроп, необходимы отклонения от идеальности, достаточные для того, чтобы отношение коэффициентов активности при некоторых значениях p и x_2 могло достичь величины p_2^0/p_1^0. Поэтому если в какой-нибудь системе коэффициенты активности лежат между 1 и 2, а отношение давлений пара чистых веществ равно 3, то в этой системе азеотроп образоваться не может.

В некоторых системах условия образования азеотропа могут удовлетворяться при всех значениях T, в других же — только в определенном температурном интервале. Вслед за Лека первый случай мы назовем *абсолютной азеотропией*, второй — *ограниченной азеотропией*[1]. Ясно, что при $p_1^0 = p_2^0$ даже самое незначительное отклонение от идеальности будет достаточным для появления на кривой давления максимума или минимума. Поэтому если кривые давления пара двух чистых жидкостей пересекаются при температуре T_a, то в смеси этих веществ при этой температуре и в ее окрестности будет наблюдаться азеотропия. Точку пересечения кривых давления пара часто называют *точкой Банкрофта*[2]. При отсутствии точки Банкрофта общего критерия, позволяющего предсказать, могут ли данные две жидкости образовать азеотроп, не имеется.

Однако для регулярных растворов условие азеотропии можно выразить совсем просто. Так как мольные доли в азеотропной смеси должны лежать между 0 и 1, то азеотропия возможна лишь в тех системах, для которых решение уравнения (28.41) находится в этих пределах, т. е.

$$0 \leqslant \frac{1}{2} + \frac{\mathbf{R}T}{2\alpha} \ln p_2^0/p_1^0 \leqslant 1. \tag{28.49}$$

Необходимым и достаточным условием образования азеотропа в регулярном растворе при температуре T будет, следовательно,

$$-1 \leqslant \frac{\mathbf{R}T}{\alpha} \ln p_2^0/p_1^0 \leqslant 1, \tag{28.50}$$

или, если взять абсолютное значение α,

$$\frac{|\alpha|}{\mathbf{R}T} \geqslant |\ln p_2^0/p_1^0|. \tag{28.51}$$

§ 9. $\Delta - \delta$ ПРАВИЛО ЛЕКА

Обозначим через Δ абсолютную разность между точками кипения двух компонентов, а через δ абсолютную разность между точками кипения азеотропа и более летучего компонента при положительном азеотропе, или менее летучего компонента — при отрицательном. Величину δ называют *азеотропным отклонением* (рис. 28.5, *а* и *б*).

Лека эмпирически исследовал связь между Δ и δ для ряда систем с одним общим компонентом, причем все вторые компоненты имели одну и ту же химическую природу. Он нашел[3], что в таких рядах систем при постоянном давлении зависимость δ от Δ является обычно плавной кривой вида

$$\delta = c_0 + c_1\Delta + c_2\Delta^2 + \ldots, \tag{28.52}$$

причем в большинстве случаев членами с c_3 и последующими можно пренебречь, так что

$$\delta = c_0 + c_1\Delta + c_2\Delta^2. \tag{28.53}$$

---

[1] M. Lecat. Ann. Soc. Scient. Brux., **49B**, 274 (1929).
[2] W. D. Bancroft. The Phase Rule (N. Y., 1897), стр. 119.
[3] Лека [31], стр. 191.

Существования такой приближенной связи в рядах регулярных растворов следовало ожидать. Действительно, исключая x_2 из двух уравнений (28.25), получим

$$\left(\frac{\Delta_e h_2^0}{T_2^0}-\frac{\Delta_e h_1^0}{T_1^0}\right)^2 T^2+2\left[\left(\frac{\Delta_e h_1^0}{T_1^0}+\frac{\Delta_e h_2^0}{T_2^0}\right)\alpha+(\Delta_e h_1^0-\Delta_e h_2)\times\right.$$

$$\left.\times\left(\frac{\Delta_e h_2^0}{T_2^0}-\frac{\Delta_e h_1^0}{T_1^0}\right)\right]T+[\alpha^2-2\alpha(\Delta_e h_1^0+\Delta_e h_2^0)+(\Delta_e h_1^0-\Delta_e h_2^0)^2]=0. \tag{28.54}$$

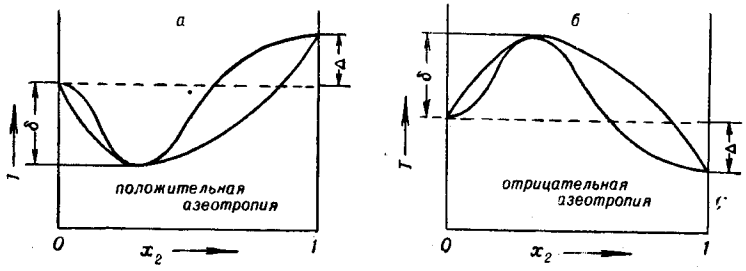


Рис. 28.5. Азеотропное отклонение при положительной (*а*) и отрицательной (*б*) азеотропии.

Это выражение можно упростить, если принять, что энтропии испарения из раствора подчиняются правилу Трутона, и положить

$$\Delta_e h_1^0/T_1^0 \simeq \Delta_e h_2^0/T_2^0 \simeq 20 \ \textit{кал/град·моль}.$$

Тогда

$$\alpha^2-40\alpha(T_1^0+T_2^0-2T)+400(T_1^0-T_2^0)^2=0. \tag{28.55}$$

Рассмотрим положительную азеотропию ($\alpha > 0$) и выберем индексы так, чтобы $T_1^0 < T_2^0$. Тогда

$$\left.\begin{aligned} T_1 &= T+\delta; \\ T_2^0 &= T_1^0+\Delta = T+\delta+\Delta. \end{aligned}\right\} \tag{28.56}$$

Подставляя эти значения в (28.55), получим

$$\alpha^2-40\alpha(2\delta+\Delta)+400\Delta^2=0 \tag{28.57}$$

или

$$\delta=\frac{\alpha}{80}-\frac{\Delta}{2}+\frac{5\Delta^2}{\alpha}. \tag{28.58}$$

Это выражение позволяет предсказать наличие связи между δ и Δ при условии, что подобраны такие системы, в которых α является приблизи-

тельно постоянной величиной. Последнее должно иметь место, если компонент A является общим для всех систем, а компоненты $B_1, B_2, \ldots$ имеют сходное химическое строение.

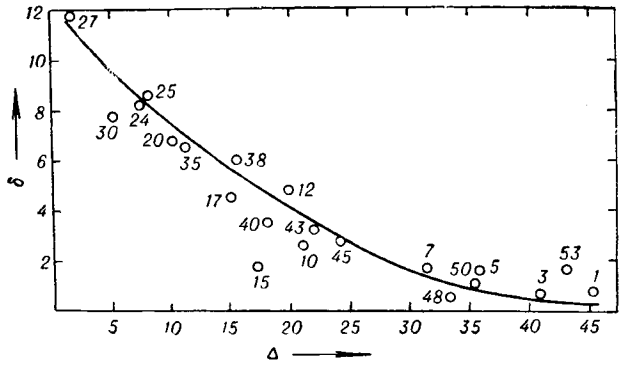


Рис. 28.6. Проверка уравнения (28.59) на растворах галогенсодержащих соединений в этиловом спирте.

В качестве примера можно рассмотреть азеотропы, образуемые этиловым спиртом с галогенсодержащими органическими соединениями. Данные для этих систем уже были приведены в табл. 28.1.

Таблица 28.2

Номер системы в табл. 28.1	Δ	δ	α (вычисл.)	Номер системы в табл. 28.1	Δ	δ	α (вычисл.)
1	45,5	0,7	1160	30	5,2	7,8	820
3	40,9	0,7	1060	33	7,85	8,6	980
5	35,8	1,4	1060	35	11,15	6,6	920
7	31,65	1,65	950	38	15,6	6,0	1008
10	20,95	2,65	834	40	17,95	3,6	850
12	19,8	4,7	1000	43	22,0	3,3	940
15	17,1	1,85	660	45	24,1	2,9	950
17	15,05	4,55	860	48	33,7	0,5	860
20	10,2	6,7	880	50	35,5	0,9	980
24	7,3	8,25	930	53	42,9	1,65	1260
27	1,65	11,7	1000				

Среднее $\alpha = 950$ *кал/моль*.

Приближенные значения α в этих системах можно найти, решая (28.55), поскольку T_1^0, T_2^0 и T известны. Эти величины приведены в табл. 28.2 под теми же самыми номерами, что и в табл. 28.1. Значения α лежат в интервале 830—1260 *кал/моль*; среднее значение равно 950. Подставляя эту величину в (28.58), получим

$$\delta = 12 - \frac{\Delta}{2} + \frac{\Delta^2}{190}. \qquad (28.59)$$

Сплошная кривая на рис. 28.6 соответствует этому уравнению. Согласие с эмпирическим правилом Лека в общем является удовлетворительным, несмотря на то, что α не вполне постоянно и, что более существенно, спиртовые растворы не относятся к регулярным растворам. Поэтому приведенные выше выкладки можно рассматривать только как качественное истолкование смысла связи между δ и Δ.

ГЛАВА XXIX

БЕЗРАЗЛИЧНЫЕ СОСТОЯНИЯ

§ 1. ПРЕДМЕТ ЭТОЙ ГЛАВЫ

В предыдущей главе мы изучали свойства состояний однородного состава в двухфазных двойных системах. Как было показано в работах Дюгема, Сореля и Жуге, состояния однородного состава являются лишь частным случаем гораздо более общего класса *безразличных состояний.* Поэтому мы закончим эту книгу главой, в которой рассматриваются свойства таких состояний.

§ 2. НЕЗАВИСИМЫЕ РЕАКЦИИ. КРИТЕРИЙ ЖУГЕ

Вспомним сначала определение независимых реакций, введенное в гл. I, § 6. В системе, состоящей из c компонентов, между которыми могут протекать r химических реакций, не сводящихся к переходу молекул из одной фазы в другую, для каждой реакции имеется стехиометрическое уравнение (см. (1.62)):

$$\sum_i \nu_{i,\rho} M_i = 0 \qquad (i = 1, 2, \ldots, c;\ \rho = 1, 2, \ldots, r'). \tag{29.1}$$

Реакции $1, \ldots, r'$ называют независимыми, если ни одно из их стехиометрических уравнений не является линейной комбинацией других.

Это определение можно выразить в другой форме, заметив, что уравнения (29.1) можно расматривать как систему r' однородных уравнений, связывающих величины $M_1, \ldots, M_c$. Условием линейной независимости этих уравнений является возможность образования из матрицы стехиометрических коэффициентов

$$\begin{bmatrix} \nu_{1,1} & \ldots & \nu_{c,1} \\ \vdots & & \vdots \\ \nu_{1,r'} & \ldots & \nu_{c,r'} \end{bmatrix} \tag{29.2}$$

по меньшей мере одного определителя r'-го порядка, отличного от нуля [1].

[1] См. A. C. Aitkin. Determinants and Matrices (Edinburgh, 1939), стр. 64 или W. L. Ferrar. Algebra (Oxford, 1941), стр. 94. [См. также А. Г. Курош. Курс высшей алгебры, М., Физматгиз, 1963; А. И. Мальцев. Основы линейной алгебры М., Гостехиздат. 1956. (*Прим. ред.*)].

Это и есть критерий Жуге [1], который позволяет в сложном случае быстро установить, являются ли рассматриваемые реакции независимыми или нет [2].

Другую форму этого критерия можно получить, умножая первый столбец (29.2) на M_1, второй — на M_2 и т. д.:

$$\begin{bmatrix} \nu_{1,1} M_1 & \dots & \nu_{c,1} M_c \\ \vdots & & \vdots \\ \nu_{1,r'} M_1 & \dots & \nu_{c,r'} M_c \end{bmatrix} \tag{29.3}$$

Все определители, образуемые из этой новой матрицы, будут равны или не равны нулю точно так же, как и соответствующие им определители, образованные из (29.2). Поэтому можно сказать, что r' реакций независимы, если из (29.3) можно образовать по меньшей мере один определитель r'-го порядка, отличный от нуля.

Очевидно, всегда должно выполняться неравенство

$$\boxed{r' \leqslant c,} \tag{29.4}$$

так как в противном случае:

а) если $r' > c$, то невозможно образовать ни одного определителя порядка r';

б) если $r' = c$, то существует лишь один определитель r'-го порядка, и он равен нулю, так как суммированием столбцов в связи с (29.1) можно получить столбец, состоящий из нулей.

Теперь мы можем вычислить число независимых реакций, включая в них и переходы вещества из одной фазы в другую.

Если каждый компонент растворим во всех фазах, число реакций перехода из фазы в фазу равно $c(\phi - 1)$ (см. гл. XIII, § 1), и поэтому общее число независимых реакций равно

$$r = r' + c(\phi - 1). \tag{29.5}$$

Если же имеются j условий нерастворимости, которые можно выразить с помощью весовых долей w_i (см. (13.8)), то справедливы j уравнений вида

$$w_i^{\alpha} = 0. \tag{29.5'}$$

В этом случае число реакций перехода равно

$$r'' = c(\phi - 1) - j \tag{29.6}$$

и

$$r = r' + c(\phi - 1) - j. \tag{29.7}$$

В каждом из этих уравнений r' определяется с помощью критерия Жуге.

§ 3. ВАРИАНТНОСТЬ

Независимо от того, находится ли система в равновесии или нет, под термином «вариантность» мы всегда будем понимать число термодинамических степеней свободы, определяемое правилом фаз:

$$w = 2 + (c - r') - \phi. \tag{29.8}$$

[1] Жуге [30], стр. 67; Дефэй [12], уравнение (12).

[2] Бринкли [S. R. Brinkley, J. Chem. Phys., 14, 563, 686 (1946)], исходя из стехиометрических коэффициентов элементов в каждом соединении, предложил другой критерий для определения числа независимых компонентов $c' = c - r'$. Критическое рассмотрение этого метода см. в I. Prigogine, R. Defay. J. Chem. Phys., 15, 614, (1947). Обсуждение связи между критериями Бринкли и Жуге см. A. Penecloux. C. R., 228, 1729 (1949).

§ 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕЗРАЗЛИЧНЫХ СОСТОЯНИЙ

Рассмотрим закрытую систему, состояние которой (см. гл. XIII, § 7) полностью определено значениями T, p, весовыми долями каждого из компонентов во всех фазах и массами фаз, т. е. переменными

$$T, p, w_1^1, \ldots, w_c^\Phi, m^1, \ldots, m^\Phi. \tag{29.9}$$

Пусть другому состоянию этой системы соответствуют другие значения переменных

$$T', p', w_1^{1'}, \ldots, w_c^{\Phi'}, m^{1'}, \ldots, m^{\Phi'}. \tag{29.10}$$

Так как оба эти состояния реализуются в одной и той же закрытой системе, то значения переменных (29.10) должны быть связаны с их значениями (29.9) посредством условий (см. (13.13))

$$\sum_\alpha m_i^{\alpha'} = \sum_\alpha m_i^\alpha + \sum_{\rho=1}^{r'} \nu_{i,\rho} M_i \xi_\rho \quad (i = 1, \ldots, c), \tag{29.11}$$

причем все степени полноты реакций ξ_ρ в начальном состоянии приняты равными нулю. Эти уравнения являются просто условиями сохранения массы в системе.

Выясним теперь, существуют ли среди состояний (29.10), возможных в закрытой системе (т. е. совместимых с условием сохранения массы), такие, которые отличаются от начального состояния (29.9) массой *по меньшей мере одной* из фаз, но в которых все весовые доли остаются теми же самыми, т. е.

$$w_i^{\alpha'} = w_i^\alpha \quad \text{для всех } i, \alpha. \tag{29.12}$$

Для существования такого состояния необходимо, чтобы равенства (29.12) были совместимы с условиями замкнутости (29.11). Как мы покажем далее, это возможно лишь в том случае, когда переменные (29.9) имеют значения, удовлетворяющие некоторым определенным условиям. Если эти условия выполнены, то состояние, определяемое (29.9), называется *безразличным состоянием.*

Найдем условия совместности (29.11) и (29.12).

Замечая, что

$$m_i^\alpha = w_i^\alpha m^\alpha, \tag{29.13}$$

и принимая во внимание (29.12), уравнения (29.11) можно переписать в виде

$$\sum_\alpha w_i^\alpha (m^{\alpha'} - m^\alpha) = \sum_{\rho=1}^{r'} \nu_{i,\rho} M_i \xi_\rho \quad (i = 1, \ldots, c). \tag{29.14}$$

Введем обозначение

$$m^{\alpha'} - m^\alpha = \Delta m^\alpha \tag{29.15}$$

и перепишем уравнения (29.14) в развернутой форме:

$$\left.\begin{aligned} w_1^1 \Delta m^1 + w_1^2 \Delta m^2 + \ldots + w_1^\Phi \Delta m^\Phi - \nu_{1,1} M_1 \xi_1 - \ldots - \nu_{1,r'} M_1 \xi_{r'} = 0; \\ \vdots \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \vdots \\ w_c^1 \Delta m^1 + w_c^2 \Delta m^2 + \ldots + w_c^\Phi \Delta m^\Phi - \nu_{c,1} M_c \xi_1 - \ldots - \nu_{c,r'} M_c \xi_{r'} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{29.16}$$

Эти уравнения можно рассматривать как систему c уравнений с $\phi + r'$ неизвестными величинами $\Delta m^1, \ldots, \Delta m^\phi, \xi_1, \ldots, \xi_{r'}$.

Состояние системы (29.9) является безразличным, если можно найти решение системы уравнений (29.16) $\Delta m^1, \ldots, \Delta m^\phi, \xi_1, \ldots, \xi_{r'}$, в котором *по меньшей мере* одна из величин Δm не равна нулю.

Прежде всего отметим, что не существует такого решения, при котором некоторые из ξ_ρ отличны от нуля и *все* Δm^α равны нулю, так как это означало бы, что уравнения

$$\left.\begin{aligned} \nu_{1,1} M_1 \xi_1 + \ldots + \nu_{1,r'} M_1 \xi_{r'} &= 0 \\ \vdots \qquad\qquad & \vdots \\ \nu_{c,1} M_c \xi_1 + \ldots + \nu_{c,r'} M_c \xi_{r'} &= 0 \end{aligned}\right\} \qquad (29.17)$$

имеют отличные от нуля решения для $\xi_1, \xi_2 \ldots \xi_{r'}$. Но это невозможно, если реакции независимы, так как в этом случае существует по меньшей мере один определитель r'-го порядка, образованный из коэффициентов этих уравнений, не равный нулю. Условия безразличия систем являются обычными условиями совместности (с ненулевыми решениями) системы однородных уравнений (29.16).

При более детальном обсуждении лучше раздельно рассмотреть системы разной вариантности. Сначала мы рассмотрим безвариантные и одновариантные системы, а затем — случай многовариантных систем.

§ 5. БЕЗРАЗЛИЧНЫЕ СОСТОЯНИЯ В БЕЗВАРИАНТНЫХ И ОДНОВАРИАНТНЫХ СИСТЕМАХ

В этом случае $w < 2$ и, следовательно, в соответствии с (29.8) $c < \phi + r'$. В системе уравнений (29.16), таким образом, число уравнений меньше числа неизвестных. Поэтому эти уравнения всегда допускают определенные ненулевые решения, так как можно придать произвольные ненулевые значения одной или двум Δm^α и затем решить уравнения.

Поэтому *безвариантные и одновариантные системы всегда находятся в безразличном состоянии.*

Примеры.

а. Разложение карбоната кальция

$$CaCO_3(т) = CaO(т) + CO_2(г). \qquad (29.18)$$

В этом случае $c = 3$, $\phi = 3$, $r' = 1$ и, следовательно, $w = 1$. При разложении $CaCO_3$ количество CaO и CO_2 увеличивается, но состав ни одной из фаз не изменяется. Совершенно ясно, что все состояния этой простой системы всегда безразличны, независимо от того, являются ли они равновесными или нет.

б. Эвтектическая точка четырехфазной системы

Рассмотрим равновесие в системе NaCl — лед — водный раствор NaCl — водяной пар. Здесь $c = 2$, $\phi = 4$, $r' = 0$ и $w = 0$. Ясно, что состояния этой безвариантной системы являются безразличными, так как водяной пар может конденсироваться в лед без изменения мольных долей компонентов в какой-либо из фаз; кроме того, из раствора могут одновременно выделяться кристаллы льда и NaCl таким образом, что составы фаз при этом не изменяются.

§ 6. БЕЗРАЗЛИЧНЫЕ СОСТОЯНИЯ В МНОГОВАРИАНТНЫХ СИСТЕМАХ

В этом случае $w \geqslant 2$ и, следовательно, $c \geqslant \phi + r'$. Для того чтобы уравнения (29.16) были совместными, т. е. чтобы система находилась в безразличном состоянии, необходимо и достаточно, чтобы *все* определители порядка $\phi + r'$, образованные из коэффициентов при неизвестных в уравнениях (29.16) [1]

$$\begin{bmatrix} w_1^1 \dots w_1^{\phi} & \nu_{1,1}M_1 \dots \nu_{1,r'}M_1 \\ \vdots \quad\quad \vdots & \quad\quad\quad \vdots \\ w_c^1 \dots w_c^{\phi} & \nu_{c,1}M_c \dots \nu_{c,r'}M_c \end{bmatrix} \tag{29.19}$$

были равны нулю.

Эти условия являются общими условиями существования безразличных состояний [2].

Определим число различных условий, налагаемых (29.19). Для системы n уравнений с n неизвестными имеется только одно условие совместности (для ненулевых решений). Каждое дополнительное уравнение вносит одно дополнительное условие совместности [3]. Система уравнений (29.16) содержит c однородных уравнений с $(\phi + r')$ неизвестными. Поэтому для этой системы должно быть $1 + c - (\phi + r')$ условий совместности; по правилу фаз эта величина равна $w - 1$.

Таким образом, *имеются* $w - 1$ *условие пребывания системы в безразличном состоянии.*

Из изложенного выше вытекают два следствия. Во-первых, если система однородных уравнений имеет одно ненулевое решение, то она имеет бесконечное множество таких решений. Поэтому все закрытые системы, находящиеся в безразличном состоянии, характеризуемом весовыми долями $w_1^1, \dots, w_c^{\phi}$, могут находиться в бесконечном множестве состояний, одинаковых по составу фаз, но отличающихся массами фаз.

Во-вторых, видно, что условия пребывания системы в безразличном состоянии совершенно не зависят от температуры и давления. Поэтому если состояние системы, характеризуемое величинами $T, p, w_1^1, \dots, w_c^{\phi}$, является безразличным, то любое другое состояние $T', p', w_1^1, \dots, w_c^{\phi}$ с теми же самыми весовыми долями также будет безразличным. Разумеется, если одно из этих состояний является равновесным, то другие состояния в общем случае не равновесны.

§ 7. ПРИМЕРЫ БЕЗРАЗЛИЧНЫХ СОСТОЯНИЙ МНОГОВАРИАНТНЫХ СИСТЕМ

Рассмотрим сначала системы, в которых возможны только реакции перехода через границы фаз, т. е. $r' = 0$.

---

[1] В этой матрице знаки перед коэффициентами $\nu_{i,\rho}M_i$ изменены на обратные. Это приводит только к изменению знака определителей, но не их абсолютных значений, которые нас интересуют.

[2] Дефэй [12], уравнение 25. Дюгем, Сорель и Жуге выражали условия пребывания системы в безразличном состоянии в виде определителей, включающих «концентрации независимых компонентов», которые, в свою очередь, являются сложными функциями действительных концентраций всех компонентов (см. Жуге [30], стр. 81).

[3] См. Aitkin, цит. ранее, стр. 71; Ferrar, цит. ранее, стр. 99. [См. также Курош, цит. выше, и Мальцев цит. выше. (*Прим. ред.*)].

а. Двухфазные двойные системы

В этом случае $c = 2$, $\phi = 2$, $r' = 0$, откуда следует, что $w = 2$. Поэтому имеется только одно условие пребывания системы в безразличном состоянии. Матрица (29.19) имеет простой вид

$$\begin{bmatrix} w_1^1 w_1^2 \\ w_2^1 w_2^2 \end{bmatrix}$$

и это условие означает, что определитель второго порядка должен быть равен нулю:

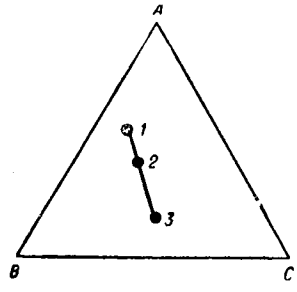


Рис. 29.1. Система в безразличном состоянии, состоящая из трех фаз 1, 2 и 3.

$$\begin{vmatrix} w_1^1 w_1^2 \\ w_2^1 w_2^2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} w_1^1 & w_1^2 \\ 1 - w_1^1 & 1 - w_1^2 \end{vmatrix} = 0,$$

откуда

$$w_1^1 = w_1^2. \tag{29.20}$$

Следовательно, для того, чтобы состояние этой системы было безразличным, необходимо и достаточно, чтобы фазы имели одинаковый состав. Мы пришли, таким образом, к специальному случаю безразличных состояний — к состояниям однородного состава, обсуждавшимся в предыдущей главе.

б. Трехфазные тройные системы

Здесь $c = 3$, $\phi = 3$, $r' = 0$ и, следовательно, $w = 2$. Из (29.19) находим, что единственное условие пребывания системы в безразличном состоянии имеет вид

$$\begin{vmatrix} w_1^1 & w_1^2 & w_1^3 \\ w_2^1 & w_2^2 & w_2^3 \\ w_3^1 & w_3^2 & w_3^3 \end{vmatrix} = 0 \tag{29.21}$$

Легко показать, что при выполнении этого условия масса одной из фаз, например фазы 3, может быть увеличена за счет уменьшения масс фаз 1 и 2 без изменения состава какой-либо из фаз.

Условие (29.21) имеет простую геометрическую интерпретацию. Согласно этому условию, на треугольной диаграмме на рис. 29.1 три точки, представляющие три фазы, должны лежать на одной прямой.

В следующих двух примерах мы рассмотрим системы, в которых могут протекать химические реакции.

в. Двухвариантная система с одной химической реакцией

В качестве примера можно рассмотреть систему, в которой протекает реакция

$$NH_3(г) + HCl(г) \rightleftarrows NH_4Cl(т).$$

В этой системе имеются три компонента, две фазы и одна химическая реакция, так что $w = 2$. Поэтому (29.19) приводит только к одному определителю и условие пребывания системы в безразличном состоянии имеет вид

$$\begin{vmatrix} w^{\Gamma}_{NH_3} & 0 & -M_{NH_3} \\ w^{\Gamma}_{HCl} & 0 & -M_{HCl} \\ w^{\Gamma}_{NH_4Cl} & 1 & +M_{NH_4Cl} \end{vmatrix} = 0 \qquad (29.22)$$

Здесь средний столбец соответствует твердой фазе, в которой

$$w^{\text{т}}_{NH_3} = 0, \quad w^{\text{т}}_{HCl} = 0 \quad \text{и} \quad w^{\text{т}}_{NH_4Cl} = 1.$$

Из (29.22) сразу же следует

$$\frac{w^{\Gamma}_{NH_3}}{w^{\Gamma}_{HCl}} = \frac{M_{NH_3}}{M_{HCl}}. \qquad (29.23)$$

Следовательно, состояние этой системы является безразличным, если отношение весовых долей аммиака и хлористого водорода в газовой фазе равно отношению их молекулярных весов. Это условие в данном простом примере очевидно, так как при его выполнении твердый хлористый аммоний может разлагаться или образовываться без изменения состава газовой фазы.

г. Соединения присоединения

Легко показать, что система, образованная раствором и твердой кристаллической фазой, являющейся соединением присоединения (см. гл. XXIII, § 2 и 3), находится в безразличном состоянии, если состав раствора совпадает с составом твердой фазы.

§ 8. МНОГОФАЗНЫЕ СИСТЕМЫ С ДВУМЯ ФАЗАМИ ОДИНАКОВОГО СОСТАВА

Покажем теперь, что *любая* многофазная система, содержащая две фазы одинакового состава, находится в безразличном состоянии.

Если α и β — две фазы, обладающие одинаковым составом, то

$$w_i^{\alpha} = w_i^{\beta}, \; i = 1, \ldots, c. \qquad (29.24)$$

В этом случае матрица (29.19) имеет два одинаковых столбца, и поэтому все образуемые из нее определители порядка $(\phi + r')$ равны нулю; следовательно, система находится в безразличном состоянии.

Обратная теорема, очевидно, неверна, поскольку в § 5 нами уже были приведены примеры безразличных состояний в системах, в которых нет ни одной пары фаз одинакового состава. В двухфазных системах без химических реакций все безразличные состояния соответствуют одинаковому составу фаз, так как при двух фазах (29.19) сводится к

$$\begin{vmatrix} w^1_1 & w^2_1 \\ \vdots & \vdots \\ w^1_c & w^2_c \end{vmatrix}$$

и условия существования безразличных состояний имеют вид

$$\frac{w^1_1}{w^2_1} = \frac{w^1_2}{w^2_2} = \ldots = \frac{w^1_c}{w^2_c} = \frac{\sum_i w^1_i}{\sum_i w^2_i} = 1. \qquad (29.25)$$

Мы видим, что понятие о безразличных состояниях является гораздо более общим, чем понятие о состояниях однородного состава. Все состояния с одинаковым составом двух или большего числа фаз безразличны, но это не означает, что во всех безразличных состояниях фазы имеют одинаковый состав. Почти все обсуждавшиеся в предыдущей главе свойства состояний однородного состава являются следствием того, что эти состояния являются в то же время безразличными состояниями, и, как мы увидим далее, большая часть этих свойств обнаруживается и в более общем случае.

§ 9. МНОГОФАЗНЫЕ СИСТЕМЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ДВЕ ФАЗЫ, НАХОДЯЩИЕСЯ В БЕЗРАЗЛИЧНОМ СОСТОЯНИИ

В этом параграфе будет доказана следующая теорема:

если в многофазной системе две фазы находятся в безразличном состоянии по отношению друг к другу, то и вся система находится в безразличном состоянии.

Две фазы называют находящимися в безразличном состоянии по отношению друг к другу, если система, ограниченная двумя этими фазами, находится в безразличном состоянии.

Предположим, что в системе, состоящей из Φ фаз, фазы 1 и 2 находятся в безразличном состоянии по отношению друг к другу. Пусть число химических реакций, протекающих в этих двух фазах, не считая переходов из одной фазы в другую, равно b. Оно равно числу реакций, возможных в системе, ограниченной двумя этими приведенными в соприкосновение фазами. Если эти фазы находятся в безразличном состоянии, то, согласно (29.19), их состав должен быть таким, чтобы все определители порядка $(b+2)$, образованные из строк матрицы

$$[w_1^1\, w_1^2\, \nu_{1,1} M_1 \ldots \nu_{1,b} M_1] \tag{29.26}$$

(для краткости приведена только одна строка матрицы), были равны нулю. С другой стороны, для всей системы матрицу (29.19) можно представить в виде

$$[w_1^1\, w_1^2 \nu_{1,1} M_1 \ldots \nu_{1,b} M_1\, w_1^3 \ldots w_1^{\Phi}\ \nu_{1,(b+1)} M_1 \ldots \nu_{1,r'} M_1]. \tag{29.27}$$

Видно, что все определители порядка $(\Phi + r')$, образованные из строк этой матрицы, должны быть равны нулю, так как любой такой определитель может быть разложен по минорам, образованным из элементов первых $(b+2)$ столбцов. Все эти миноры, согласно (29.26), равны нулю, следовательно, все определители равны нулю, и система в целом находится в безразличном состоянии.

Можно отметить, что, если фазы 1 и 2 образуют сами по себе безвариантную или одновариантную систему, то они всегда должны находиться в безразличном состоянии и в этом случае никаких других условий существования безразличных состояний не требуется. Приведенный выше способ доказательства теоремы применим, однако, и в этом случае, так как для того, чтобы составить из (29.27) определитель порядка $(b+2)$, необходимо включить в него одну или более строк, состоящих только из нулей, а такой определитель равен нулю.

§ 10. ТЕОРЕМА СОРЕЛЯ. ЛИНИЯ БЕЗРАЗЛИЧНЫХ СОСТОЯНИЙ

Если состояние системы характеризовать интенсивными переменными, то в пространстве этих переменных точки, соответствующие равновесным состояниям системы, образуют w-мерный континуум. Равновесные безразличные состояния, или статические безразличные состояния, естественно, содержатся в этом континууме, но они должны, кроме того, удовлетворять $(w-1)$ условию пребывания системы в безразличном состоянии (29.19). Эти $(w-1)$ соотношения между w переменными оставляют только одну независимую переменную. *Статические* безразличные состояния системы лежат поэтому на одной линии, называемой *линией безразличных состояний.*

Эта важная теорема, которая соблюдается независимо от числа компонентов, фаз и реакций, была доказана Сорелем [1]. На существование такой линии в случае двухвариантных систем ранее указывали Гиббс [2] и Дюгем [3]; согласно теореме Сореля, континуум безразличных состояний остается линией независимо от вариантности системы.

Отметим, что в двухфазной системе без химических реакций линия безразличных состояний является просто линией одинакового состава.

В качестве примера, иллюстрирующего применение теоремы Сореля, рассмотрим еще раз реакцию

$$NH_3(г) + HCl(г) = NH_4Cl(т). \tag{29.28}$$

Предположим, что молекулы хлористого аммония существуют только в твердом состоянии и полностью диссоциированы в газовой фазе. Как мы уже видели выше, эта система находится в безразличном состоянии, если газовая фаза является эквимолекулярной смесью NH_3 и HCl, т. е. при

$$x_{NH_3} = x_{HCl} = 0{,}5. \tag{29.29}$$

Условие равновесия в этой системе имеет вид

$$\gamma_{NH_3} x_{NH_3} \gamma_{HCl} x_{HCl} = K(T, p), \tag{29.30}$$

где коэффициенты активности являются функциями T, p и x_{NH_3}. Следовательно, вдоль линии безразличных состояний справедливо соотношение

$$\gamma_{NH_3}(T, p, x = 0{,}5)\,\gamma_{HCl}(T, p, x = 0{,}5) = 4K(T, p), \tag{29.31}$$

которое определяет T как функцию p.

Если газовая фаза идеальна, то (29.31) сводится к

$$1 = 4K(T, p) \tag{29.32}$$

и линия безразличных состояний по-прежнему существует. Этот факт иллюстрирует существенное различие между безразличными состояниями и состояниями однородного состава. В гл. XXVIII мы нашли, что состояния однородного состава могут существовать лишь в том случае, когда система достаточно сильно отклоняется от идеальности. Здесь мы видим, что линия безразличных состояний существует независимо от того, является ли система идеальной или нет.

Продолжим отыскание уравнения линии безразличных состояний, предполагая, что газовая фаза является идеальной.

---

[1] P. Saurel. J. Phys. Chem., 5, 21 (1901); см. также Жуге [30], стр. 83.
[2] Гиббс [23], стр. 99.
[3] Дюгем [15], IV, стр. 298.

Из (7.36) и (7.37) получим

$$\ln K(T,p) = \ln K(T_0,p_0) + \int_{T_0}^{T} \frac{(\partial H^{id}/\partial\xi)_{T,p}}{RT^2}dT - \frac{1}{RT}\int_{p_0}^{p} (\partial V^{id}/\partial\xi)_{T,p}\,dp. \tag{29.33}$$

В качестве первого приближения предположим, что $(\partial H^{id}/\partial\xi)_{T,p}$ не зависит от температуры в области температур от T_0 до T, и пренебрежем парциальным мольным объемом конденсированной фазы по сравнению с парциальными мольными объемами компонентов газообразной фазы. Тогда

$$\left(\frac{\partial V}{\partial\xi}\right)_{T,p} \simeq -v_{HCl} - v_{NH_3} \simeq -\frac{2RT}{p}, \tag{29.34}$$

и вместо (29.33) можно приближенно записать

$$\ln K(T,p) = \ln K_0 - \frac{(\partial H^{id}/\partial\xi)_{T,p}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) + 2\ln\frac{p}{p_0}. \tag{29.35}$$

Согласно (29.32), эта величина равна $\ln 0{,}25$, так что

$$-\frac{1}{R}\left(\frac{\partial H^{id}}{\partial\xi}\right)_{T,p}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) + 2\ln\frac{p}{p_0} = -\ln 4K_0, \tag{29.36}$$

откуда

$$\ln p = \frac{(\partial H^{id}/\partial\xi)_{T,p}}{2RT} + \text{const}. \tag{29.37}$$

Таким образом, линия безразличных состояний приближенно определяется уравнением, аналогичным интегральной форме уравнения Клаузиуса — Клапейрона.

§ 11. СТАТИЧЕСКИЕ БЕЗРАЗЛИЧНЫЕ СОСТОЯНИЯ И ТЕОРЕМА ДЮГЕМА

В гл. XIII мы видели, что равновесное состояние *закрытой системы*, соответствующее заданным начальным условиям, полностью определяется *двумя* переменными (теорема Дюгема). Для многовариантных систем ($w \geqslant 2$), в общем случае, достаточно задать температуру и давление, чтобы полностью определить состояние системы, т. е. все ее переменные

$$T, p, w_1^1, \ldots, w_c^\Phi, m^1, \ldots, m^\Phi.$$

Вспомним, что расчет значений $w_1^1, \ldots, w_c^\Phi, m^1, \ldots, m^\Phi$ как функций T и p мы проводили, используя уравнения (13.17), условия равновесия (13.18) и (13.19) и условия замкнутости (13.13). Однако в некоторых особых случаях эти уравнения имеют решение $w_1^1, \ldots, w_c^\Phi, m^1, \ldots, m^\Phi$ в котором весовые доли удовлетворяют условию пребывания системы в безразличном состоянии (29.19). Такое решение уже не является однозначным, так как эти значения весовых долей оставляют уравнения (13.13) неопределенными. Коэффициенты уравнений (13.13) образуют такую же матрицу, как и (29.19). Если определители, образованные из строк этой матрицы, равны нулю, система уравнений (13.13) имеет бесчисленное множество решений для $m^1, \ldots, m^\Phi, \xi_1, \ldots, \xi_{r'}$.

Таким образом, если система находится в безразличном состоянии, переменных T и p оказывается недостаточно для того, чтобы полностью определить состояние системы.

По-видимому, и происхождение термина *безразличное состояние* связано с тем, что некоторые равновесные состояния, даже будучи полностью определенными в отношении температуры, давления и состава каждой из фаз, оказываются «безразличными» по отношению к массам присутствующих фаз. Одновариантные и безвариантные системы, которые, как мы уже видели, всегда находятся в безразличном состоянии, проявляют это «безразличие к массам фаз» во всех своих равновесных состояниях. Оно обнаруживается, например, в простейшем случае одновариантной системы, состоящей из чистой жидкости и ее пара. Закрытая система, состоящая из чистого вещества, при постоянной температуре и, следовательно, при постоянном давлении может иметь бесконечно много равновесных состояний, которые зависят только от объема системы. Эти равновесные состояния отличаются друг от друга только массами фаз.

В общем случае, если фиксирована температура одновариантной закрытой системы, условия равновесия определяют давление и состав фаз, но массы отдельных фаз остаются неопределенными, так как в системе уравнений замкнутости (13.13) количество уравнений (c) меньше ($\phi+r'$), общего числа неизвестных $m^1, \ldots, m^\phi, \xi_1, \ldots, \xi_{r'}$.

§ 12. ОБОБЩЕНИЕ ТЕОРЕМ ГИББСА — КОНОВАЛОВА

Мы уже встречались с этими теоремами при обсуждении свойств состояний однородного состава (гл. XVIII, § 6); здесь мы исследуем их в более общем виде, как свойство всех статических безразличных состояний в многовариантных системах.

Эти теоремы, в которых рассматриваются или изотермические или изобарические смещения, были установлены Гиббсом и Коноваловым для двухвариантных систем и затем обобщены Сорелем. Они могут быть применены к системам с числом термодинамических степеней свободы не менее двух; системы с меньшим числом степеней свободы не могут претерпевать такие смещения.

Первая теорема.

Если при каком-либо изотермическом равновесном смещении система проходит через безразличное состояние, то давление при этом проходит через экстремальное значение.

Обратная теорема.

Если среди давлений, необходимых для поддержания системы в равновесии в условиях постоянной температуры, существует экстремальное значение p, то состояние, соответствующее этому экстремальному значению, является безразличным состоянием.

При рассмотрении многовариантных систем необходимо помнить, что значение давления в данной точке можно считать экстремальным лишь в том случае, когда оно является экстремальным по отношению ко всем возможным изотермическим равновесным смещениям, проходящим через эту точку. Например, поверхность, изображенная на рис. 29.2, имеет экстремальное значение в точке M, но не в точках M_1, M_2 и M_3. Последние точки соответствуют безразличным состояниям систем А — В, В — С и С — А. Давление в этих точках экстремально только по отношению к изотермически равновесным смещениям в соответствующих двойных системах, но не по отношению ко всем возможным изотермическим рав-

новесным смещениям. Например, M_1 не является экстремумом по отношению к смещению в направлении к точке M.

Хотя состояние M_1 является пределом, к которому стремится тройная система, когда количество компонента C стремится к нулю, теорема Гиббса — Коновалова в приведенной выше формулировке неприменима к предельным случаям такого рода. В рассматриваемом примере эта теорема относится к безразличным состояниям тройной системы, но не к безразличным состояниям двойных систем, образуемых взятыми по два компонентами.

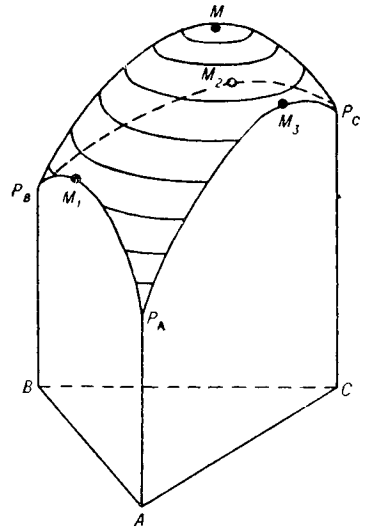


Рис. 29.2. Изотермическая поверхность давления пара тройной жидкой смеси A — —B—C с азеотропной точкой M.

Прежде чем доказать эту теорему, сформулируем вторую теорему, относящуюся к изобарным смещениям.

Вторая теорема.

Если в каком-либо изобарном равновесном смещении система проходит через безразличное состояние, то температура при этом проходит через экстремальное значение.

Обратная теорема.

Если среди температур, необходимых для поддержания системы в равновесии при данном фиксированном давлении, имеется экстремальная температура, то состояние, соответствующее этой температуре, является безразличным состоянием.

Рассмотрим для бо́льшей ясности конкретный случай трехфазной четырехкомпонентной системы, в которой протекает одна химическая реакция (не считая переходов из фазы в фазу). Распространение доказательства на более общий случай не составляет труда [1].

Рассматриваемая система двухвариантна:

$$w = 2 + (4 - 1) - 3 = 2. \tag{29.38}$$

В данном случае вместо *мольных* химических потенциалов удобнее пользоваться *удельными* химическими потенциалами, определяемыми посредством

$$\underline{\mu}_i^{\alpha} = \left(\frac{\partial G^{\alpha}}{\partial m_i^{\alpha}}\right)_{T,\,p}. \tag{29.39}$$

Так как

$$m_i^{\alpha} = n_i^{\alpha} M_i, \tag{29.40}$$

эти потенциалы связаны между собой соотношением

$$\mu_i^{\alpha} = \underline{\mu}_i^{\alpha} M_i. \tag{29.41}$$

Для каждой из фаз можно написать уравнение Гиббса — Дюгема

$$S^{\alpha}\delta T - V^{\alpha}\delta p + \sum_i m_i^{\alpha}\delta\underline{\mu}_i^{\alpha} = 0. \tag{29.42}$$

[1] См. Дефэй [12].

Разделив это уравнение на массу фазы m^α, получим

$$\underline{s}^\alpha \delta T - \underline{v}^\alpha \delta p + \sum_i w_i^\alpha \delta \underline{\mu}_i^\alpha = 0, \tag{29.43}$$

где

$$\underline{s}^\alpha \equiv S^\alpha / m^\alpha \text{ и } \underline{v}^\alpha \equiv V^\alpha / m^\alpha \tag{29.44}$$

представляют удельную энтропию и удельный объем данной фазы.

При равновесном смещении

$$\underline{\mu}_i^1 = \underline{\mu}_i^2 = \underline{\mu}_i^3 \quad (i = 1, \ldots, 4) \tag{29.45}$$

и, следовательно,

$$\delta \underline{\mu}_i^1 = \delta \underline{\mu}_i^2 = \delta \underline{\mu}_i^3 = \delta \underline{\mu}_i. \tag{29.46}$$

Предположим, что химическая реакция, протекающая в системе, характеризуется стехиометрическим уравнением

$$\sum_i \nu_i M_i = 0; \tag{29.47}$$

тогда ее сродство равно

$$\mathbf{A} = -\sum_i \nu_i M_i \underline{\mu}_i. \tag{29.48}$$

При равновесном изменении $\mathbf{A} = 0$, и, следовательно,

$$\sum_i \nu_i M_i \underline{\mu}_i = 0. \tag{29.49}$$

Рассмотрим сначала изотермическое равновесное смещение. В этом случае три уравнения Гиббса — Дюгема и уравнение (29.49) должны одновременно удовлетворяться при постоянной температуре ($\delta T = 0$):

$$\left.\begin{aligned}
&-\underline{v}^1 \delta p + w_1^1 \delta \underline{\mu}_1 + w_2^1 \delta \underline{\mu}_2 + w_3^1 \delta \underline{\mu}_3 + w_4^1 \delta \underline{\mu}_4 = 0;\\
&-\underline{v}^2 \delta p + w_1^2 \delta \underline{\mu}_1 + w_2^2 \delta \underline{\mu}_2 + w_3^2 \delta \underline{\mu}_3 + w_4^2 \delta \underline{\mu}_4 = 0;\\
&-\underline{v}^3 \delta p + w_1^3 \delta \underline{\mu}_1 + w_2^3 \delta \underline{\mu}_2 + w_3^3 \delta \underline{\mu}_3 + w_4^3 \delta \underline{\mu}_4 = 0;\\
&\nu_1 M_1 \delta \underline{\mu}_1 + \nu_2 M_2 \delta \underline{\mu}_2 + \nu_3 M_3 \delta \underline{\mu}_3 + \nu_4 M_4 \delta \underline{\mu}_4 = 0.
\end{aligned}\right\} \tag{29.50}$$

Рассмотрим некоторое состояние системы, определяемое значениями переменных T, p, $w_1^1, \ldots, w_4^3$, и вычислим изменение давления δp при изотермическом равновесном смещении из этого состояния. Это смещение должно удовлетворять уравнениям (29.50). Так как имеются четыре уравнения, связывающие пять переменных величин — δp, $\delta \underline{\mu}_1$, $\delta \underline{\mu}_2$, $\delta \underline{\mu}_3$, $\delta \underline{\mu}_4$,— то только одной из этих переменных, например $\delta \underline{\mu}_4$, можно придать произвольное значение. Это согласуется с тем, что рассматриваемая система является двухвариантной, и мы уже произвольно приняли, что $\delta T = 0$; после этого можно независимо изменять только одну интенсивную величину.

Таким образом, придавая $\delta \underline{\mu}_4$ произвольное отличное от нуля значение, изменения остальных четырех величин можно рассчитать, решая четыре уравнения:

$$\left.\begin{aligned}
-\underline{v}^1\delta p + w_1^1\delta\underline{\mu}_1 + w_2^1\delta\underline{\mu}_2 + w_3^1\delta\underline{\mu}_3 &= -w_4^1\delta\underline{\mu}_4;\\
-\underline{v}^2\delta p + w_1^2\delta\underline{\mu}_1 + w_2^2\delta\underline{\mu}_2 + w_3^2\delta\underline{\mu}_3 &= -w_4^2\delta\underline{\mu}_4;\\
-\underline{v}^3\delta p + w_1^3\delta\underline{\mu}_1 + w_2^3\delta\underline{\mu}_2 + w_3^3\delta\underline{\mu}_3 &= -w_4^3\delta\underline{\mu}_4;\\
\nu_1 M_1\delta\underline{\mu}_1 + \nu_2 M_2\delta\mu_2 + \nu_3 M_3\delta\underline{\mu}_3 &= -\nu_4 M_4\delta\underline{\mu}_4.
\end{aligned}\right\} \qquad (29.51)$$

Решение для δp имеет вид

$$\begin{vmatrix} -\underline{v}^1 & w_1^1 & w_2^1 & w_3^1 \\ -\underline{v}^2 & w_1^2 & w_2^2 & w_3^2 \\ -\underline{v}^3 & w_1^3 & w_2^3 & w_3^3 \\ 0 & \nu_1 M_1 & \nu_2 M_2 & \nu_3 M_3 \end{vmatrix} \delta p = \begin{vmatrix} -w_4^1 & w_1^1 & w_2^1 & w_3^1 \\ -w_4^2 & w_1^2 & w_2^2 & w_3^2 \\ -w_4^3 & w_1^3 & w_2^3 & w_3^3 \\ -\nu_4 M_4 & \nu_1 M_1 & \nu_2 M_2 & \nu_3 M_3 \end{vmatrix} \delta\underline{\mu}_4. \qquad (29.52)$$

Если в начальном состоянии давление при изотермическом смещении является экстремальным, то $\delta p = 0$ и, поскольку $\delta\underline{\mu}_4$ не равно нулю, из (29.52) следует

$$\begin{vmatrix} w_4^1 & w_1^1 & w_2^1 & w_3^1 \\ w_4^2 & w_1^2 & w_2^2 & w_3^2 \\ w_4^3 & w_1^3 & w_2^3 & w_3^3 \\ \nu_4 M_4 & \nu_1 M_1 & \nu_2 M_2 & \nu_3 M_3 \end{vmatrix} = 0. \qquad (29.53)$$

Сравнение с (29.19) показывает, что это равенство, если столбцы и строки определителя поменять местами, полностью совпадает с условием пребывания системы в безразличном состоянии. Это доказывает, что состояние, в котором давление при постоянной температуре проходит через экстремум, является безразличным состоянием.

И обратно, если состояние является безразличным, то выполняется (29.53) и из (29.52) следует, что $\delta p = 0$, т. е. давление проходит через экстремальное значение.

В приведенном выше доказательстве принималось, что определитель в левой части (29.52) не равен нулю.

Тот редкий случай, когда

$$\begin{vmatrix} -\underline{v}^1 & w_1^1 & w_2^1 & w_3^1 \\ -\underline{v}^2 & w_1^2 & w_2^2 & w_3^2 \\ -\underline{v}^3 & w_1^3 & w_2^3 & w_3^3 \\ 0 & \nu_1 M_1 & \nu_2 M_2 & \nu_3 M_3 \end{vmatrix} = 0 \qquad (29.54)$$

и одновременно выполняется (29.53), является *неопределенным случаем*. Поскольку система двухвариантна, два условия (29.53) и (29.54) между двумя интенсивными переменными, выбранными для определения равновесных состояний, фиксируют значения этих переменных. Неопределенный случай, таким образом, соответствует точке на линии безразличных состояний.

Таким же способом можно рассмотреть изобарное равновесное смещение и доказать вторую из сформулированных выше теорем.

Эти две теоремы являются общими и включают как частные случаи теоремы, установленные в гл. XVIII, § 6 и гл. XXIII. Они, однако, не применимы к безвариантным и одновариантным системам. Так, например, эвтектическая точка, определенно относящаяся к безразличным состояниям, в математическом смысле не соответствует экстремальному значению T или p; действительно, она является точкой пересечения двух кривых, каждая из которых относится к двухфазной системе (например, рас-

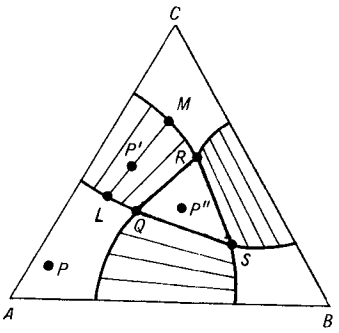


Рис. 29.3. Фазовая диаграмма тройной системы с тремя несмешивающимися жидкими фазами при постоянных p и T.

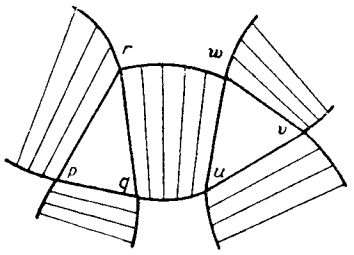


Рис. 29.4. Фазовая диаграмма тройной системы с двумя трехфазными областями при постоянных p и T.

твор — лед или раствор — соль) при постоянном давлении. Три фазы (раствор — соль — лед) сосуществуют только в эвтектической точке. Одновариантная трехфазная система как таковая не обладает изобарной кривой.

Рассмотрим еще два примера.

Пример 1. *Тройная система с тремя жидкими фазами.*

Рассмотрим трехкомпонентную систему, в которой в определенной области составов образуются три жидких фазы. При заданных температуре и давлении фазовая диаграмма имеет вид, изображенный на рис. 29.3.

Система, общий состав которой соответствует точке P, образует одну фазу; в точке P' система разделяется на две фазы L и M; система, отвечающая составу P'', содержит три фазы Q, R и S. Прямые, подобные ML, являются *бинодалями* и соединяют составы равновесно сосуществующих фаз [1].

Рассмотрим теперь систему, в которой имеется две области типа QRS. Часть фазовой диаграммы (при постоянных T и p) вблизи этих областей pqr и uvw схематически изображена на рис. 29.4. Рассмотрим, что произойдет, если изменять температуру (оставляя давление постоянным). Предположим, например, что при повышении температуры треугольники pqr и uvw сжимаются (рис. 29.5), так что при некоторой температуре достигается состояние, схематически изображенное на рис. 29.6.

При температуре, соответствующей рис. 29.6, три фазы α, ε, β расположены на одной прямой. Поэтому система должна находиться в безразличном состоянии (см. рис. 29.1), и в соответствии с теоремой Гиббса — Коновалова температура сосуществования должна проходить через экстре-

[1] Общепринято называть эти прямые нодами или коннодами. (*Прим. ред.*)

мум. Если он является максимумом, систему можно представить диаграммой, изображенной на рис. 29.7. При построении диаграммы принято, что $p = \text{const}$; температура на ней отложена по вертикали.

Этот пример показывает также, в каком смысле безразличные состояния являются обобщением состояний однородного состава. Так, рис. 29.7

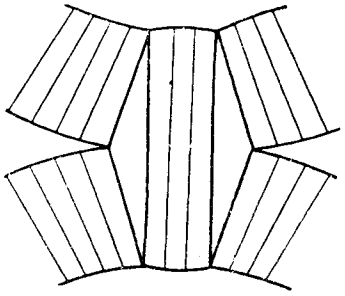


Рис. 29.5.

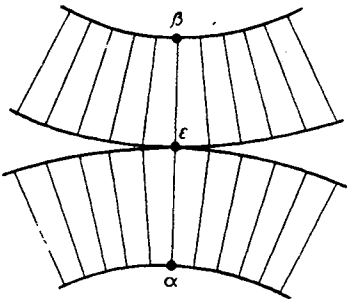


Рис. 29.6.

можно сравнить с изображенной на рис. 29.8 фазовой диаграммой для смеси двух жидкостей, образующих азеотроп.

Линии сосуществования $AaEcB$ и $AbEdB$ соответствуют кривым $pp_1\varepsilon v_1v$, $rr_1\beta w_1w$, $qq_1\alpha u_1u$; точка однородного состава E соответствует системе $\alpha\varepsilon\beta$, находящейся в безразличном состоянии.

Пример 2. *Система* $HCl - NH_3 - NH_4Cl$.

Считая систему идеальной, запишем

$$x(1-x) = K(T, p), \tag{29.55}$$

где x — мольная доля HCl. Используя для $\ln K$ приближенное уравнение (29.37), получим

$$\ln x(1-x) = \ln K_0 + \frac{(\partial H^{id}/\partial\xi)_{T,p}}{\mathbf{R}}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) + 2\ln\frac{p}{p_0}. \tag{29.56}$$

Видно, что $x(1-x)$, а значит и $\ln x(1-x)$ проходит через максимум в точке $x = 0{,}5$, соответствующей безразличному состоянию (ср. (29.29)).

Прежде всего рассмотрим случай, когда T постоянна и равна T_0. Тогда

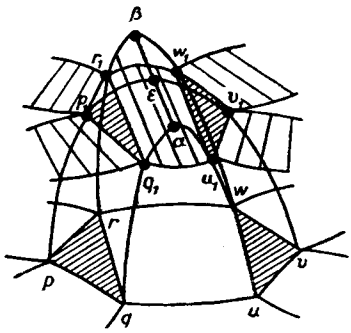


Рис. 29.7. Изобарная фазовая диаграмма тройной системы с безразличными состояниями (по Фогелю [50], стр. 352).

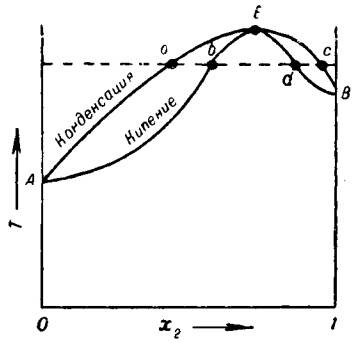


Рис. 29.8. Изобарная фазовая диаграмма двойной системы с азеотропной точкой.

$$\ln x(1-x) = 2\ln\frac{p}{p_0} + \ln K_0, \tag{29.57}$$

откуда

$$\ln p = \frac{1}{2}\ln x(1-x) + \text{const}. \tag{29.58}$$

Мы нашли, таким образом, что, в соответствии с теоремой Гиббса — Коновалова, максимальному значению $\ln x(1-x)$ в безразличном состоянии соответствует максимальное значение p.

Пусть теперь давление постоянно и равно p_0. Тогда

$$\ln x(1-x) = \ln K_0 + \frac{(\partial H^{id}/\partial\xi)_{T,\,p}}{\mathbf{R}}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right). \tag{29.59}$$

откуда

$$\frac{1}{T} = -\frac{\mathbf{R}}{(\partial H^{id}/\partial\xi)_{T,\,p}}\ln x(1-x) + \text{const}. \tag{29.60}$$

Это означает, что T в безразличном состоянии проходит через минимум.

§ 13. ИЗМЕНЕНИЕ p В ЗАВИСИМОСТИ ОТ T В ОДНОВАРИАНТНОЙ СИСТЕМЕ

Рассмотрим одновариантную систему, состоящую из Φ фаз и c компонентов, в которой могут протекать r' химических реакций. Так как число термодинамических степеней свободы равно единице, то

$$c + 1 = \Phi + r'. \tag{29.61}$$

Для каждой из фаз можно написать уравнение Гиббса — Дюгема (см. (29.43)) и для каждой реакции — стехиометрическое уравнение (29.49). Поэтому при равновесии

$$\left.\begin{aligned}
-\underline{v}^1\delta p + w_1^1\delta\underline{\mu}_1 + \cdots + w_c^1\delta\underline{\mu}_c &= -\underline{s}^1\delta T;\\
&\vdots\\
-\underline{v}^\Phi\delta p + w_1^\Phi\delta\underline{\mu}_1 + \cdots + w_c^\Phi\delta\underline{\mu}_c &= -\underline{s}^\Phi\delta T;\\
\nu_{1,1}M_1\delta\underline{\mu}_1 + \cdots + \nu_{c,1}M_c\delta\underline{\mu}_c &= 0;\\
&\vdots\\
\nu_{1,r'}M_1\delta\underline{\mu}_1 + \cdots + \nu_{c,r'}M_c\delta\underline{\mu}_c &= 0.
\end{aligned}\right\} \tag{29.62}$$

Если δT задано, эти уравнения позволяют найти остальные $(c+1)$ неизвестные δp, $\delta\underline{\mu}_1, \ldots, \delta\underline{\mu}_c$. В частности, решая эту систему относительно δp, найдем

$$\frac{\delta p}{\delta T} = \frac{\begin{vmatrix}
\underline{s}^1 & w_1^1 & \cdots & w_c^1\\
\vdots & \vdots & & \vdots\\
\underline{s}^\Phi & w_1^\Phi & \cdots & w_c^\Phi\\
0 & \nu_{1,1}M_1 & \cdots & \nu_{c,1}M_c\\
\vdots & \vdots & & \vdots\\
0 & \nu_{1,r'}M_1 & \cdots & \nu_{c,r'}M_c
\end{vmatrix}}{\begin{vmatrix}
\underline{v}^1 & w_1^1 & \cdots & w_c^1\\
\vdots & \vdots & & \vdots\\
\underline{v}^\Phi & w_1^\Phi & \cdots & w_c^\Phi\\
0 & \nu_{1,1}M_1 & \cdots & \nu_{c,1}M_c\\
\vdots & \vdots & & \vdots\\
0 & \nu_{1,r'}M_1 & \cdots & \nu_{c,r'}M_c
\end{vmatrix}}. \tag{29.63}$$

Пример. *Кристаллизация гексагидрата хлористого кальция.*

Эта система содержит три компонента: H_2O (1), $CaCl_2$ (2) и $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ (3); три фазы — газ (г), раствор (ж) и твердую (т); в ней может протекать одна химическая реакция

$$6H_2O + CaCl_2 = CaCl_2 \cdot 6H_2O,$$

которую можно записать как

$$6M_1 + M_2 = M_3. \tag{29.64}$$

Следовательно, рассматриваемая система является одновариантной. Твердая фаза состоит только из $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, т. е. $w_1^т = 0$, $w_2^т = 0$ и $w_3^т = 1$. Будем также предполагать, что гидрат в растворе полностью диссоциирован, т. е. $w_3^ж = 0$ и $w_1^ж + w_2^ж = 1$, и, наконец, что газовая фаза состоит только из воды, т. е. $w_1^г = 1$, $w_2^г = 0$ и $w_3^г = 0$.

В рассматриваемом случае уравнение (29.63) принимает вид

$$\frac{\delta p}{\delta T} = \frac{\begin{vmatrix} \underline{s}^г & 1 & 0 & 0 \\ \underline{s}^ж & w_1^ж & w_2^ж & 0 \\ \underline{s}^т & 0 & 0 & 1 \\ 0 & -6M_1 & -M_2 & +M_3 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \underline{v}^г & 1 & 0 & 0 \\ \underline{v}^ж & w_1^ж & w_2^ж & 0 \\ \underline{v}^т & 0 & 0 & 1 \\ 0 & -6M_1 & -M_2 & +M_3 \end{vmatrix}} \tag{29.65}$$

Так как $w_1^ж = 1 - w_2^ж$ и $-6M_1 = M_2 - M_3$, это выражение сводится к

$$\frac{\delta p}{\delta T} = \frac{(\underline{s}^г - \underline{s}^ж) M_2 - w_2^ж M_3 (\underline{s}^г - \underline{s}^т)}{(\underline{v}^г - \underline{v}^ж) M_2 - w_2^ж M_3 (\underline{v}^г - \underline{v}^т)}, \tag{29.66}$$

и, наконец, поскольку

$$\frac{M_2}{M_3} = \frac{111}{219} = 0{,}506, \tag{29.67}$$

получаем

$$\frac{\delta p}{\delta T} = \frac{0{,}506 (\underline{s}^г - \underline{s}^ж) - w_2^ж (\underline{s}^г - \underline{s}^т)}{0{,}506 (\underline{v}^г - \underline{v}^ж) - w_2^ж (\underline{v}^г - \underline{v}^т)}. \tag{29.68}$$

Значения энтропии, которые входят в это уравнение, известны не очень точно и мы ограничимся общим рассмотрением вида кривой, определяемой (29.68). Несомненно, что разность удельных энтропий газа и жидкости

$(\underline{s}^{г} - \underline{s}^{ж})$ намного больше, чем разность удельных энтропий жидкой и твердой фаз $(\underline{s}^{ж} - \underline{s}^{т})$. Если заменить $\underline{s}^{г} - \underline{s}^{т}$ выражением

$$(\underline{s}^{г} - \underline{s}^{ж}) + (\underline{s}^{ж} - \underline{s}^{т}) \tag{29.69}$$

и произвести аналогичную замену для удельных объемов, то (29.68) можно переписать в виде [1]

$$\frac{\delta p}{\delta T} = \frac{(\underline{s}^{г} - \underline{s}^{ж}) - \dfrac{w_2^{ж}}{0{,}506 - w_2^{ж}}(\underline{s}^{ж} - \underline{s}^{т})}{(\underline{v}^{г} - \underline{v}^{ж}) - \dfrac{w_2^{ж}}{0{,}506 - w_2^{ж}}(\underline{v}^{ж} - \underline{v}^{т})}. \tag{29.70}$$

Если раствор хлористого кальция является разбавленным, что имеет место при низких температурах, второй член в числителе пренебрежимо мал по сравнению с величиной $(\underline{s}^{г} - \underline{s}^{ж})$, которая в этом случае очень близка к энтропии испарения чистой воды. То же можно сказать и отно-

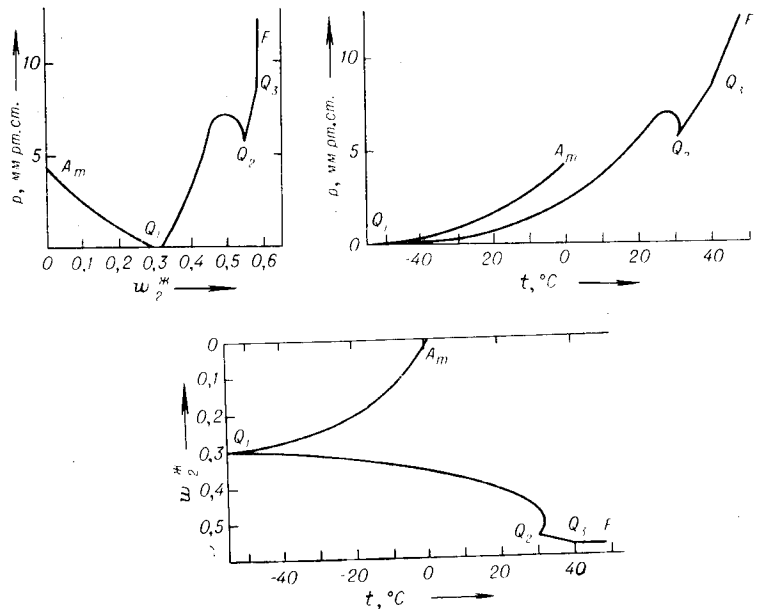


Рис. 29.9. Система H_2O — $CaCl_2$.
Проекции одновариантной линии в пространстве $T, p, w_2^{ж}$ на плоскости $(p, w_2^{ж})$, (T, p) и $(T, w_2^{ж})$. Различные отрезки кривых соответствуют следующим равновесиям:

A_mQ_1: лед — раствор — пар; Q_1Q_2: $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ — раствор—пар; Q_2Q_3: $CaCl_2 \cdot 4H_2O$— раствор—пар; Q_3F: $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ — раствор— пар.

сительно знаменателя. Следовательно, на начальном участке зависимость p от T очень близка к аналогичной зависимости для чистой воды.

Фазовые диаграммы системы H_2O — $CaCl_2$ изображены на рис. 29.9; ветвь Q_1Q_2 соответствует рассматриваемому нами трехфазному равновесию $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ — раствор — пар. При возрастании температуры $w_2^{ж}$ увели-

[1] G. W. Morey. A Commentary on the Scientific Writings of J. Willard Gibbs, vol. I, (New Haven, 1936), стр. 256.

чивается, и влияние второго члена в числителе и знаменателе становится более заметным; $\delta p / \delta T$ сначала возрастает (хотя и остается меньше соответствующего значения для чистой воды), а затем уменьшается и проходит через нуль при

$$\frac{w_2^{\text{ж}}}{0{,}506 - w_2^{\text{ж}}} = \frac{\underline{s}^{\text{г}} - \underline{s}^{\text{ж}}}{\underline{s}^{\text{ж}} - \underline{s}^{\text{т}}}. \tag{29.71}$$

Это происходит при $w_2^{\text{ж}} = 0{,}485$; в этой точке энтропия испарения приблизительно в 23 раза больше энтропии растворения (см. рис. 29.9)[1].

При дальнейшем увеличении температуры $w_2^{\text{ж}}$ продолжает возрастать, и производная $\delta p / \delta T$ меняет знак. Несколько позже знаменатель становится равным нулю, в этой точке $p(T)$ имеет вертикальную касательную, а температура достигает максимального значения. Далее изгиб кривой продолжается, и T и p уменьшаются одновременно; $\delta p / \delta T$ снова принимает положительное значение, так как и числитель и знаменатель (29.70) отрицательны. На этой ветви кривой имеется точка, в которой отношения $CaCl_2 : H_2O$ в растворе и в кристалле совпадают: эту точку, в которой $w_2^{\text{ж}} = 0{,}506$, можно назвать «точкой плавления гидрата» под давлением его собственного пара.

Записав (29.70) в виде

$$\frac{\delta p}{\delta T} = \frac{(0{,}506 - w_2^{\text{ж}})\,(\underline{s}^{\text{г}} - \underline{s}^{\text{ж}}) - w_2^{\text{ж}}\,(\underline{s}^{\text{ж}} - \underline{s}^{\text{т}})}{(0{,}506 - w_2^{\text{ж}})\,(\underline{v}^{\text{г}} - \underline{v}^{\text{ж}}) - w_2^{\text{ж}}\,(\underline{v}^{\text{ж}} - \underline{v}^{\text{т}})}, \tag{29.72}$$

найдем, что в этой точке

$$\frac{\delta p}{\delta T} = \frac{\underline{s}^{\text{ж}} - \underline{s}^{\text{т}}}{\underline{v}^{\text{ж}} - \underline{v}^{\text{т}}}. \tag{29.73}$$

Плавление гидрата в рассматриваемом случае сопровождается увеличением объема и энтропии, поэтому $\delta p / \delta T$ положительна, что согласуется с положением этой точки на кривой $p - T$. В случае $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ точка плавления гидрата настолько близка к максимальному значению T, что практически их трудно различить; в других случаях эти точки вполне различимы.

Наконец, после точки плавления гидрата кривая поворачивает к точке Q_2, в которой сосуществуют четыре фазы:

$$CaCl_2 \cdot 6H_2O - CaCl_2 \cdot 4H_2O - \text{раствор} - \text{пар}.$$

§ 14. ИЗМЕНЕНИЕ p С T ВДОЛЬ ЛИНИИ БЕЗРАЗЛИЧНЫХ СОСТОЯНИЙ

Снова рассмотрим систему, содержащую ϕ фаз и c компонентов, между которыми могут протекать r' химических реакций, но в отличие от предыдущего параграфа не будем теперь ограничиваться случаем одновариантной системы.

Напишем ряд уравнений вида (29.62), в которых $\phi + r'$ членов оставим в левой части, а остальные перенесем в правую. Для простоты записи введем $\psi = \phi + r' - 1$:

[1] H. W. B. Roozeboom. Zeit. physik. Chem., 4, 31 (1889).

$$\left.\begin{aligned}
-\underline{v}^1\delta p + \sum_{i=1}^{i=\Phi} w_i^1\delta\underline{\mu}_i &= -\sum_{i=\Phi+1}^{i=c} w_i^1\delta\underline{\mu}_i - \underline{s}^1\delta T\\
&\vdots \qquad\qquad \vdots \qquad\qquad \vdots\\
-\underline{v}^\Phi\delta p + \sum_{i=1}^{i=\Phi} w_i^\Phi\delta\underline{\mu}_i &= -\sum_{i=\Phi+1}^{i=c} w_i^\Phi\delta\underline{\mu}_i - \underline{s}^\Phi\delta T;\\
\sum_{i=1}^{i=\Phi} \nu_{i,1}M_i\delta\underline{\mu}_i &= -\sum_{i=\Phi+1}^{i=c} \nu_{i,1}M_i\delta\underline{\mu}_i\\
&\vdots \qquad\qquad \vdots\\
\sum_{i=1}^{i=\Phi} \nu_{1,r'}M_i\delta\underline{\mu}_i &= -\sum_{i=\Phi+1}^{i=c} \nu_{i,r'}M_i\delta\underline{\mu}_i.
\end{aligned}\right\} \qquad (29.74)$$

Эти уравнения можно рассматривать как систему $\Phi + r'$ уравнений с $\Phi + r'$ неизвестными $\delta p, \delta\underline{\mu}_1, \ldots, \delta\underline{\mu}_\Psi$; в сокращенном виде решение для δp можно записать следующим образом:

$$|-\underline{v}^1\, w_1^1 \ldots w_\Psi^1|\,\delta p = -\left|\sum_{i=\Psi+1}^{i=c} w_i^1\delta\underline{\mu}_i + \underline{s}^1\delta T \;\; w_1^1 \ldots w_\Psi^1\right| =$$

$$= -\sum\delta\underline{\mu}_i\,|w_i^1 w_1^1 \ldots w_\Psi^1| - \delta T\,|\underline{s}^1 w^1 \ldots w_\Psi^1|. \qquad (29.75)$$

Но все определители вида $|w_i^1\; w_1^1 \ldots w_\Psi^1|$, т. е. определители

$$\begin{vmatrix} w_i^1 & w_1^1 & \ldots & w_\Psi^1\\ \vdots & \vdots & & \vdots\\ w_i^\Phi & w_1^\Phi & \ldots & w_\Psi^\Phi\\ \nu_{i,1}M_i & \nu_{1,1}M_1 & \ldots & \nu_{\Psi,1}M_\Psi\\ \vdots & \vdots & & \vdots\\ \nu_{i,r'}M_i & \nu_{1,r'}M_1 & \ldots & \nu_{\Psi,r'}M_\Psi \end{vmatrix} \qquad (29.76)$$

вдоль линии безразличных состояний равны нулю, так как эти определители образуются из матрицы (29.19).

Следовательно, при движении вдоль линии безразличных состояний уравнение (29.75) приобретает вид [1]:

$$\frac{\delta p}{\delta T} = \frac{\begin{vmatrix} \underline{s}^1 & w_1^1 & \ldots & w_\Psi^1\\ \vdots & \vdots & & \vdots\\ \underline{s}^\Phi & w_1^\Phi & \ldots & w_\Psi^\Phi\\ 0 & \nu_{1,1}M_1 & \ldots & \nu_{\Psi,1}M_\Psi\\ \vdots & \vdots & & \vdots\\ 0 & \nu_{1,r'}M_1 & \ldots & \nu_{\Psi,r'}M_\Psi \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \underline{v}^1 & w_1^1 & \ldots & w_\Psi^1\\ \vdots & \vdots & & \vdots\\ \underline{v}^\Phi & w_1^\Phi & \ldots & w_\Psi^\Phi\\ 0 & \nu_{1,1}M_1 & \ldots & \nu_{\Psi,1}M_\Psi\\ \vdots & \vdots & & \vdots\\ 0 & \nu_{1,r'}M_1 & \ldots & \nu_{\Psi,r'}M_\Psi \end{vmatrix}}, \qquad (29.77')$$

[1] Гиббс выразил $\delta p/\delta T$ вдоль линии безразличных состояний в двухвариантной системе (см. [23], уравнение 129) как функцию *независимых компонентов*. Это уравнение было распространено Сорелем (цит. выше) на многовариантные системы; см. также Жуге [30], стр. 140—141. Приведенное выше выражение, включающее весовые доли и стехиометрические коэффициенты химических реакций, получено Дефэем [12], уравнение (45).

где

$$\psi = \phi + r' - 1.$$

Сравнение (29.77) и (29.63) сразу же указывает на близкую аналогию между линией безразличных состояний в многовариантной системе и линией равновесных состояний одновариантной системы. Эта аналогия, вероятно, становится менее неожиданной, если вспомнить, что все равновесные состояния одновариантной системы являются безразличными состояниями. Таким образом, (29.63) можно рассматривать как частный случай (29.77), в котором, так как $w = 1$,

$$\psi = \phi + \mathrm{r}' - 1 = c. \tag{29.78}$$

Примечание. В случае двухфазной системы, состоящей из c невзаимодействующих компонентов, (29.77) сводится к

$$\frac{\delta p}{\delta T} = \frac{\begin{vmatrix} \underline{s}^1 & w_1^1 \\ \underline{s}^2 & w_1^2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \underline{v}^1 & w_1^1 \\ \underline{v}^2 & w_1^2 \end{vmatrix}} \tag{29.79}$$

Так как в такой системе линия безразличных состояний является линией однородного состава, $w_1^1 = w_1^2$ и

$$\frac{\delta p}{\delta T} = \frac{\underline{s}^1 - \underline{s}^2}{\underline{v}^1 - \underline{v}^2}. \tag{29.80}$$

Таким образом, мы получили уравнение (28.36), но энтропия и объем здесь относятся к единице массы. Подобным же способом (29.77) можно привести к форме, аналогичной (28.35) и содержащей скрытую теплоту азеотропного превращения [1].

Пример. Еще раз рассмотрим систему аммиак — хлористый водород. Число компонентов равно трем, число фаз — двум, в системе возможна одна химическая реакция.

Компоненты: 1 2 3 .

Реакция: $\mathrm{NH_3} + \mathrm{HCl} = \mathrm{NH_4Cl}$

или $M_1 + M_2 = M_3.$ (29.81)

Весовые доли в газовой фазе (1):

$$w_1^1 + w_2^1 + w_3^1 = 1, \tag{29.82}$$

и в твердой фазе (2):

$$0 \quad 0 \quad w_3 = 1.$$

Применяя к системе уравнение (29.77), найдем

$$\frac{\delta p}{\delta T} = \frac{\begin{vmatrix} \underline{s}^1 & w_1^1 & w_2^1 \\ \underline{s}^2 & 0 & 0 \\ 0 & -M_1 & -M_2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \underline{v}^1 & w_1^1 & w_2^1 \\ \underline{v}^2 & 0 & 0 \\ 0 & -M_1 & -M_2 \end{vmatrix}} \tag{29.83}$$

[1] См. Дефэй [12], уравнение (71). Для двухвариантной системы см. Гиббс [23], стр. 99; для многовариантных систем см. Сорель (цит. ранее) и Жуге [30], § 52.

Но ψ компонентов, фигурирующих в (29.77), являются любыми компонентами, выбранными из c компонентов системы. Поэтому (29.83) с равным правом можно записать в виде:

$$\frac{\delta p}{\delta T} = \frac{\begin{vmatrix} \underline{s}^1 & w_1^1 & w_3^1 \\ \underline{s}^2 & 0 & 1 \\ 0 & -M_1 & M_3 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \underline{v}^1 & w_1^1 & w_3^1 \\ \underline{v}^2 & 0 & 1 \\ 0 & -M_1 & M_3 \end{vmatrix}}. \tag{29.84}$$

Далее мы будем использовать (29.84), а не (29.83), так как последнее уравнение при выполнении условий существования безразличного состояния приводит к неопределенности вида 0/0. В то же время (29.84) дает для числителя

$$\underline{s}^1 M_1 - \underline{s}^2 (w_1^1 M_3 + w_3^1 M_1),$$

или, если учесть (29.81) и (29.82),

$$\underline{s}^1 M_1 - \underline{s}^2 [w_1^1 (M_1 + M_2) + M_1 (1 - w_1^1 - w_2^1)] =$$
$$= \underline{s}^1 M_1 - \underline{s}^2 [M_1 + w_1^1 M_2 - w_2^1 M_1].$$

Если теперь использовать условие пребывания системы в безразличном состоянии (29.23), то это выражение сводится к

$$(\underline{s}^1 - \underline{s}^2) M_1. \tag{29.85}$$

Подобным же образом можно упростить знаменатель и получить

$$\frac{\delta p}{\delta T} = \frac{\underline{s}^1 - \underline{s}^2}{\underline{v}^1 - \underline{v}^2}. \tag{29.86}$$

Легко показать, что (29.84) или эквивалентное ему уравнение (29.86) могут быть приведены к виду уравнения Клаузиуса — Клапейрона. Действительно, в рассматриваемом безразличном состоянии система может претерпевать равновесное превращение [1] без изменения составов фаз. Точно так же, как и в гл. XXVIII, § 2, можно показать, что это превращение протекает при постоянных T и p. Следовательно, интенсивные переменные $\underline{s}^1$, $\underline{s}^2$, $\underline{v}^1$, $\underline{v}^2$ во время превращения остаются постоянными, поэтому дифференцирование энтропии

$$S = \underline{s}^1 m^1 + \underline{s}^2 m^2, \tag{29.87}$$

если учесть, что $dm^1 = -dm^2$, приводит к

$$\frac{dS}{dm^2} = \underline{s}^2 - \underline{s}^1. \tag{29.88}$$

Теплота, получаемая системой при равновесном превращении, равна (см. (28.15))

$$\frac{dQ}{dm^2} = T \frac{dS}{dm^2} = T (\underline{s}^2 - \underline{s}^1). \tag{29.89}$$

[1] См. гл. XIX, § 1.

Таким же способом для изменения объема найдем

$$\frac{dV}{dm^2} = \underline{v}^2 - \underline{v}^1. \tag{29.90}$$

Подставляя эти выражения в (29.86), получим уравнение типа уравнения Клаузиуса — Клапейрона

$$\frac{\delta p}{\delta T} = \frac{\dfrac{1}{T}\cdot\dfrac{dQ}{dm^2}}{\dfrac{dV}{dm^2}}, \tag{29.91}$$

которое легко привести к виду, соответствующему приближенному уравнению (29.37). Действительно, если предположить, что хлористый аммоний существует только в твердой фазе, обозначить теплоту реакции

$$NH_3(г) + HCl(г) = NH_4Cl(т)$$

через $(\partial H / \partial \xi)_{T,\,p}$ и положить $dm_2 = M_3 d\xi$, то

$$\frac{\delta p}{\delta T} = \frac{(\partial H/\partial \xi)_{T,\,p}}{T(\partial V/\partial \xi)_{T,\,p}} \tag{29.92}$$

или, используя приближение (29.34),

$$\frac{\delta \ln p}{\delta T} = -\frac{(\partial H/\partial \xi)_{T,\,p}}{2RT^2}. \tag{29.93}$$

§ 15. ПОДСИСТЕМЫ ОДНОВАРИАНТНОЙ СИСТЕМЫ

Чтобы более глубоко исследовать соотношения между одновариантными системами и системами, находящимися в безразличном состоянии, введем понятие о *подсистеме* [1].

Рассмотрим одновариантную систему, содержащую ϕ фаз. Если из этой системы удалить одну или несколько фаз, то останется система из ϕ_s фаз ($\phi_s < \phi$), которую назовем *подсистемой* рассматриваемой одновариантной системы. Одновариантную систему в целом будем называть *материнской системой.*

В общем случае удаление нескольких фаз связано также с удалением некоторых компонентов, которые отсутствуют в оставшихся фазах; уменьшается также число реакций, так как некоторые из них не могут протекать в оставшейся системе. Обозначим число компонентов подсистемы через c_s, а число химических реакций, которые могут в ней протекать, через r_s'. Разумеется, всегда справедливы неравенства

$$\phi_s < \phi; \qquad c_s \leqslant c; \qquad r_s' \leqslant r. \tag{29.94}$$

В последующем изложении мы будем приписывать фазам, остающимся в подсистеме, индексы от 1 до ϕ_s, а удаляемым фазам от $\phi_s + 1$ до ϕ; то же самое относится к нумерации компонентов (от 1 до c_s) и реакций (от 1 до r_s'). Кроме того, будем обозначать индексом i все компоненты, исчезающие в результате удаления фаз от $\phi_s + 1$ до ϕ. Компонент i,

[1] См. R. Defay, I. Prigogine. Bull. Ac. Roy. Belg., (Cl. Sc), **29**, 525 (1943).

таким образом, отсутствует в фазах $1, \ldots, \phi_s$ и не участвует ни в одной из реакций $1, \ldots, r_s$, т. е.

$$\left.\begin{aligned} w_i^1 = \cdots = w_i^{\phi_s} = 0; \\ \nu_{i,1} = \cdots = \nu_{i,r_s'} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{29.95}$$

Подсистема, естественно, должна состоять из фаз, находящихся в том же самом физико-химическом состоянии, что и в материнской системе. Переменные T, p, $w_1^1, \ldots, w_{c_s}^{\phi_s}$ имеют одинаковые значения в обеих системах. Если материнская система находилась в равновесном состоянии, то подсистема также находится в равновесии.

Так как в подсистеме меньше фаз, чем в одновариантной материнской системе, она часто оказывается многовариантной. Однако подсистема также может быть одновариантной. Это происходит в тех случаях, когда уменьшение числа фаз и числа химических реакций точно компенсируется уменьшением числа компонентов.

§ 16. БЕЗРАЗЛИЧНОЕ СОСТОЯНИЕ ПОДСИСТЕМЫ

Может оказаться, что рассматриваемое состояние подсистемы является безразличным. Тогда все определители порядка $(\phi_s + r_s')$, образованные из строк матрицы

$$\begin{bmatrix} w_1^1 \ldots\ldots w_1^{\phi_s} & \nu_{1,1} M_1 \ldots\ldots \nu_{1,r_s'} M_1 \\ \vdots \quad\quad \vdots & \vdots \quad\quad\quad \vdots \\ w_{c_s}^1 \ldots\ldots w_{c_s}^{\phi_s} & \nu_{c_s,1} M_{c_s} \ldots\ldots \nu_{c_s,r_s'} M_{c_s} \end{bmatrix}, \tag{29.96}$$

равны нулю (см. (29.19)).

Это безразличное состояние должно находиться на линии безразличных состояний рассматриваемой подсистемы.

Если $\delta_s p$ есть изменение давления, сопровождающее изменение температуры δT при изменении состояния подсистемы вдоль линии безразличных состояний, то в рассматриваемой точке (см. (29.77))

$$\frac{\delta_s p}{\delta T} = \frac{\begin{vmatrix} \underline{s}^1 & w_1^1 \ldots\ldots\ldots w_{\Psi_s}^1 \\ \vdots & \vdots \quad\quad\quad \vdots \\ \underline{s}^{\phi_s} & w_1^{\phi_s} \ldots\ldots\ldots w_{\Psi_s}^{\phi_s} \\ 0 & \nu_{1,1} M_1 \ldots\ldots \nu_{\Psi_s,1} M_{\Psi_s} \\ \vdots & \vdots \quad\quad\quad \vdots \\ 0 & \nu_{1,r_s'} M_1 \ldots\ldots \nu_{\Psi_s,r_s'} M_{\Psi_s} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \underline{v}^1 & w_1^1 \ldots\ldots\ldots w_{\Psi_s}^1 \\ \vdots & \vdots \quad\quad\quad \vdots \\ \underline{v}^{\phi_s} & w_1^{\phi_s} \ldots\ldots\ldots w_{\Psi_s}^{\phi_s} \\ 0 & \nu_{1,1} M_1 \ldots\ldots \nu_{\Psi_s,1} M_{\Psi_s} \\ \vdots & \vdots \quad\quad\quad \vdots \\ 0 & \nu_{1,r_s'} M_1 \ldots\ldots \nu_{\Psi_s,r_s'} M_{\Psi_s} \end{vmatrix}}, \tag{29.97}$$

где введено обозначение

$$\psi_s = \phi_s + r_s' - 1. \tag{29.98}$$

§ 17. ОДНОВАРИАНТНАЯ СИСТЕМА С ПОДСИСТЕМОЙ, НАХОДЯЩЕЙСЯ В БЕЗРАЗЛИЧНОМ СОСТОЯНИИ

Если при движении вдоль одновариантной линии одновариантная система из Φ фаз проходит через точку, в которой Φ_s из ее фаз образуют подсистему, находящуюся в безразличном состоянии, то проекция одновариантной линии на плоскость (T, p) в этой точке касательна к проекции линии безразличных состояний подсистемы [1].

Чтобы доказать эту теорему достаточно установить, что в рассматриваемой точке

$$\boxed{\frac{\delta p}{\delta T} = \frac{\delta_s p}{\delta T}}, \tag{29.99}$$

где $\delta p / \delta T$ определяется (29.63), а $\delta_s p / \delta T$ — (29.97).

Рассмотрим сначала определитель, образованный из первых $(\phi_s + r_s')$ строк матрицы (29.96). Так как по определению $(\psi_s + 1) = (\phi_s + r_s')$, то

$$\begin{vmatrix} w_1^1 & \dots\dots & w_1^{\phi_s} & \nu_{1,1}M_1 & \dots\dots & \nu_{1,r_s'}M_1 \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ w_{\psi_s+1}^1 & \dots\dots & w_{\psi_s+1}^{\phi_s} & \nu_{(\psi_s+1),1}M_{\psi_s+1} & \dots\dots & \nu_{(\psi_s+1),r_s'}M_{\psi_s+1} \end{vmatrix} = 0 \tag{29.100}$$

Если в определителе (29.100) обозначить через $D_{\psi_s+1}^{\alpha}$ алгебраическое дополнение элемента $w_{\psi_s+1}^{\alpha}$ и через $D_{(\psi_s+1),\rho}$ — алгебраическое дополнение элемента $\nu_{(\psi_s+1),\rho}M_{\psi_s+1}$, то разложение этого определителя по элементам последней строки имеет вид:

$$\sum_{\alpha=1}^{\alpha=\phi_s} w_{\psi_s+1}^{\alpha} D_{\psi_s+1}^{\alpha} + \sum_{\rho=1}^{\rho=r_s'} \nu_{(\psi_s+1),\rho} M_{\psi_s+1} D_{(\psi_s+1),\rho} = 0. \tag{29.101}$$

Остальные определители, определяющие безразличное состояние, можно получить, заменяя последнюю строку в (29.100) на одну из еще неиспользованных строк (29.96), т. е. на строку, относящуюся к компоненту от $(\psi_s + 2)$ до c_s. Разложение таких определителей содержит те же дополнения, что и (29.101), и в общем случае

$$\sum_{\alpha=1}^{\alpha=\phi_s} w_i^{\alpha} D_{\psi_s+1}^{\alpha} + \sum_{\rho=1}^{\rho=r_s'} \nu_{i,\rho} M_i D_{(\psi_s+1),\rho} = 0, \tag{29.102}$$

$$i = (\psi_s + 2), \dots, c_s.$$

В связи с (29.101) это уравнение справедливо и для $i = \psi_s + 1$. Кроме того, очевидно, что (29.102) справедливо также и для $i = 1, \dots, \phi_s$,

[1] R. Defay, I. Prigogine, цит. выше.

так как тогда оно представляет собой разложение определителя, который имеет две одинаковых строки и поэтому равен нулю.

Наконец, (29.102) в связи с уравнениями (29.95) справедливо и для $i = (c_s + 1) \ldots c$. Следовательно, оно справедливо для всех значений i от 1 до c включительно.

Теперь легко преобразовать уравнение (29.63) для $\delta p / \delta T$ к виду (29.97). Возьмем определитель, находящийся в числителе (29.63) и умножим в нем

$$
\begin{aligned}
&\text{первую строку на } D^1_{\psi_s+1},\\
&\text{вторую строку на } D^2_{\psi_s+1}\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\\
&\phi_s\text{-ю строку на } D^{\phi_s}_{\psi_s+1}\\
&\text{первую строку } \nu M \text{ на } D_{(\psi_s+1),1},\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\
&r'_s\text{-ю строку } \nu M \text{ на } D_{(\psi_s+1),r'_s}
\end{aligned}
$$

и сложим полученные строки. Тогда вследствие (29.102) определитель примет вид

$$
\frac{1}{D^1_{\psi_s+1}}
\begin{vmatrix}
\sum\limits_{\alpha=1}^{\alpha=\phi_s} \underline{s}^\alpha D^\alpha_{\psi_s+1} & 0 \ldots\ldots 0\\
\underline{s}^2 & w_1^2 \ldots\ldots w_c^2\\
\vdots & \vdots \qquad\qquad \vdots\\
\underline{s}^\phi & w_1^\phi \ldots\ldots w_c^\phi\\
0 & \nu_{1,1}M_1 \ldots\ldots \nu_{c,1}M_c\\
\vdots & \vdots \qquad\qquad \vdots\\
0 & \nu_{1,r'}M_1 \ldots\ldots \nu_{c,r'}M_c
\end{vmatrix} =
$$

$$
= \frac{\sum\limits_{\alpha=2}^{\alpha=\phi_s} \underline{s}^\alpha D^\alpha_{\psi_s\ 1}}{D^1_{\psi_s+1}}
\begin{vmatrix}
w_1^2 \ldots\ldots\ldots w_c^2\\
\vdots \qquad\qquad \vdots\\
w_1^\phi \ldots\ldots\ldots w_c^\phi\\
\nu_{1,1}M_1 \ldots\ldots \nu_{c,1}M_c\\
\vdots \qquad\qquad \vdots\\
\nu_{1,r'}M_1 \ldots\ldots \nu_{c,r'}M_c
\end{vmatrix}
\tag{29.103}
$$

Проведя подобные операции со знаменателем (29.63) и упрощая за счет сокращения общих множителей, получим окончательно

$$
\frac{\delta p}{\delta T} = \frac{\sum\limits_{\alpha=1}^{\alpha=\phi_s} \underline{s}^\alpha D^\alpha_{\psi_s+1}}{\sum\limits_{\alpha=1}^{\alpha=\phi_s} \underline{v}^\alpha D^\alpha_{\psi_s+1}}
$$

или, выписывая это выражение полностью,

$$\frac{\delta p}{\delta T} = \frac{\begin{vmatrix} w_1^1 & \dots & w_1^{\Phi_s} & \nu_{1,1}M_1 & \dots & \nu_{1,r_s'}M_1 \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ w_{\Psi_s}^1 & \dots & w_{\Psi_s}^{\Phi_s} & \nu_{\Psi_s,1}M_{\Psi_s} & \dots & \nu_{\Psi_s,r_s'}M_{\Psi_s} \\ \underline{s}^1 & \dots & \underline{s}^{\Phi_s} & 0 & \dots & 0 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} w_1^1 & \dots & w_1^{\Phi_s} & \nu_{1,1}M_1 & \dots & \nu_{1,r_s'}M_1 \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ w_{\Psi_s}^1 & \dots & w_{\Psi_s}^{\Phi_s} & \nu_{\Psi_s,1}M_{\Psi_s} & \dots & \nu_{\Psi_s,r_s'}M_{\Psi_s} \\ \underline{v}^1 & \dots & \underline{v}^{\Phi_s} & 0 & \dots & 0 \end{vmatrix}}. \qquad (29.104)$$

Поменяв ролями строки и столбцы в определителях (29.104), видим, что они совпадают с определителями в (29.97). Таким образом,

$$\frac{\delta p}{\delta T} = \frac{\delta_s p}{\delta T}, \qquad (29.105)$$

и теорема доказана.

§ 18. ПРИМЕР

Рассмотрим пятикомпонентную четырехфазную одновариантную систему:

газообразная фаза: H_2O,

жидкая фаза: $H_2O - SiO_2 - K_2O \cdot SiO_2$,

твердая фаза 1: $K_2O \cdot 2SiO_2$,

твердая фаза 2: $K_2O \cdot SiO_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$.

В этой системе могут протекать две химические реакции:

$$K_2O \cdot SiO_2 + SiO_2 = K_2O \cdot 2SiO_2$$

и

$$2K_2O \cdot SiO_2 + H_2O = 2K_2O \cdot SiO_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O.$$

Следовательно,

$$w = 2 + (5 - 2) - 4 = 1.$$

Мори[1] показал, что на одновариантной линии этой системы (или, точнее, на метастабильном продолжении этой линии) имеется точка, которой соответствует безразличное состояние подсистемы жидкость — твердая фаза 1 — твердая фаза 2. Линия безразличных состояний этой подсистемы и одновариантная линия материнской системы в этой точке касательны друг к другу, если их спроектировать на плоскость (T, p).

---

[1] G. W. Morey, цит. выше, стр. 233—293.

§ 19. ТЕОРЕМА СОВПАДЕНИЯ МОРИ И ШРЕЙНЕМАКЕРСА[1]

Рассмотрим Φ_s фаз, образующих подсистему, находящуюся в безразличном состоянии. Одновариантные кривые всех материнских систем, содержащих эти Φ_s фаз в одинаковом состоянии, будучи спроектированными на плоскость (T, p), имеют общую касательную в точке, соответствующей этому состоянию.

Это непосредственно следует из того, что все проекции одновариантных кривых, согласно теореме, доказанной в § 17, касаются в одной точке одной и той же линии безразличных состояний общей для всех систем подсистемы.

§ 20. ЧАСТНЫЙ СЛУЧАЙ, КОГДА ПОДСИСТЕМА ОДНОВАРИАНТНА[2]

Если подсистема также одновариантна, то все ее состояния являются безразличными и линия безразличных состояний этой подсистемы совпадает с ее равновесной кривой. В этом случае из теоремы § 17 следует, что проекция одновариантной линии материнской системы на плоскость (T, p) совпадает с проекцией одновариантной линии подсистемы. Теорему Мори — Шрейнемакерса для этого случая можно сформулировать следующим образом: одновариантные кривые всех одновариантных систем, имеющих общую одновариантную подсистему, имеют общую проекцию на плоскость (T, p).

§ 21. ПРИМЕР

Пример такой ситуации можно найти в пятикомпонентной четырехфазной системе:

газ:	H_2O,
жидкость:	$H_2O - SiO_2 - K_2O \cdot SiO_2$,
твердая фаза 1:	$K_2O \cdot 2SiO_2$,
твердая фаза 2:	$K_2O \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$,

в которой возможны две химические реакции:

$$K_2O \cdot SiO_2 + SiO_2 = K_2O \cdot 2SiO_2,$$

$$K_2O \cdot 2SiO_2 + H_2O = K_2O \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O.$$

Для этой системы

$$w = 2 + (5 - 2) - 4 = 1.$$

Если удалить жидкую фазу, то образуется подсистема газ — твердая фаза 1 — твердая фаза 2, в которой содержится три компонента и возможна только вторая из реакций. Проекция одновариантной линии этой подсистемы на плоскость (T, p) совпадает с проекцией одновариантной линии материнской системы [3].

---

[1] G. W. Morey, цит. выше, стр. 274; F. A. H. Schreinemakers. Proc. Acad. Sci. Amsterdam, **19**, 514—527 (1926).

[2] R. Defay, I. Prigogine, цит. выше.

[3] Morey, цит. выше, стр. 276, 277.

§ 22. АНАЛОГИЯ МЕЖДУ БЕЗРАЗЛИЧНЫМИ СОСТОЯНИЯМИ СИСТЕМ И ОДНОВАРИАНТНЫМИ СИСТЕМАМИ

Мы уже видели, что все состояния одновариантной системы являются безразличными. С другой стороны, если многовариантная система находится в безразличном состоянии, то ее свойства во многих отношениях аналогичны свойствам одновариантных систем.

В закрытой одновариантной системе каждой температуре соответствует равновесное состояние, в котором p и состав фаз определены, но массы каждой из фаз являются произвольными вследствие того, что в системе уравнений (29.16) число неизвестных больше числа уравнений ($c < \phi + r'$, так как $w = 1$).

Совершенно аналогично в безразличном состоянии закрытой многовариантной системы задания температуры достаточно, чтобы определить p и состав фаз, но не массы отдельных фаз. Далее, как мы видели, закон, которому подчиняются изменения δp и δT вдоль линии безразличных состояний, имеет точно такой же вид, как и закон, связывающий δp и δT вдоль линии равновесных состояний одновариантной системы. Однако когда мы рассматриваем возможность закрытой системы изменяться вдоль линии безразличных состояний, между состояниями одновариантной системы и безразличными состояниями многовариантной системы проявляется глубокое различие. Ясно, что состояния закрытой одновариантной системы могут изменяться вдоль линии ее безразличных состояний, так как последняя является просто линией равновесных состояний системы; с другой стороны, для многовариантной закрытой системы способность перемещаться вдоль линии безразличных состояний является скорее исключением. Перейдем к доказательству этого утверждения.

§ 23. ТЕОРЕМЫ ЖУГЕ О ДОСТИЖИМОСТИ ЛИНИИ БЕЗРАЗЛИЧНЫХ СОСТОЯНИЙ ЗАКРЫТОЙ МНОГОВАРИАНТНОЙ СИСТЕМЫ [1]

Рассмотрим закрытую систему, характеризуемую заданными начальными массами ее компонентов $m_1^0, \ldots, m_c^0$. Ее состояние в любой момент времени определяется значениями переменных

$$T, p, w_1^1, \ldots, w_c^\phi, m^1, \ldots, m^\phi. \qquad (29.106)$$

Введем следующие обозначения:

r' — число независимых химических реакций;

r'' — число реакций межфазового переноса;

j — число условий нерастворимости типа (29.5′).

Рассмотрим, следуя Жуге, два типа систем:

тип 1: системы, для которых $r' + r'' = 1$.

тип 2: системы, для которых $r' + r'' > 1$.

Рассматривать системы, для которых $r' + r'' = 0$, нет надобности, так как в таких системах процессы переноса массы вообще невозможны.

Прежде чем сформулировать теоремы Жуге, выясним физический смысл приведенного выше разделения систем на два типа. Для этого отметим, что условия, определяющие значения переменных (29.106) при равновесии в безразличном состоянии, можно подразделить на три группы:

---

[1] Жуге [30], § 16.

А. Соотношения, включающие только весовые доли

1. ϕ уравнений $\sum_i w_i^\alpha = 1$;

2. j условий нерастворимости (29.5′);

3. $w - 1 = 1 + c - r' - \phi$ условий существования безразличных состояний, следующих из матрицы (29.19).

Учитывая (29.6), видим, что общее число соотношений группы A равно

$$1 + c\phi - (r' + r''). \qquad (29.107)$$

Б. Соотношения, включающие T, p и состав

1. r' условий равновесия химических реакций;
2. r'' условий равновесия реакций межфазового переноса.

Таким образом, имеется $(r' + r'')$ соотношений группы $Б$.

В. Соотношения, включающие состав и массы фаз

К этой группе относятся c условий замкнутости (13.13), а именно,

$$\sum_\alpha w_i^\alpha m^\alpha - \sum_{\rho=1}^{\rho=r'} \nu_{i,\rho} M_i \xi_\rho = m_i^0 \qquad (i = 1, \ldots, c). \qquad (29.108)$$

Эти уравнения вводят вспомогательные переменные $\xi_1, \ldots, \xi_{r'}$, которые в дальнейшем необходимо исключить.

Такая классификация уравнений, определяющих условия того, что закрытая система находится в безразличном состоянии, позволяет выяснить смысл разделения систем на два типа.

В системах первого типа $r' + r'' = 1$, и число уравнений группы A равно $c\phi$. Этих уравнений достаточно, чтобы определить значения $c\phi$ весовых долей $w_1^1, \ldots, w_c^\phi$. Состав системы характеризуется этими весовыми долями и, следовательно, не зависит от T и p. Он остается одним и тем же во всех безразличных состояниях системы.

Таким образом, во всех системах первого типа T и p могут изменяться вдоль линии безразличных состояний, и состав системы при этом остается неизменным.

С другой стороны, для систем второго типа уравнений группы A недостаточно для определения всех мольных долей. Для определения мольных долей и давления p необходимо одновременно использовать соотношения групп A и $Б$. Число этих уравнений равно $(1 + c\phi)$, и они позволяют определить $(1 + c\phi)$ неизвестных $p, w_1^1, \ldots, w_c^\phi$ как функции T. Поэтому в общем случае состав системы изменяется с температурой.

В общем случае в системах второго типа состав вдоль линии безразличных состояний изменяется от точки к точке.

Жуге исследовал, может ли данная закрытая система, находящаяся в произвольном равновесном состоянии, посредством равновесного процесса достичь безразличного состояния. Он доказал следующие теоремы.

Системы первого типа ($r' + r'' = 1$):

1) в общем случае система не может достичь безразличного состояния, но

2) если, в специальном случае, система может достичь безразличного состояния, то она может двигаться вдоль всей линии безразличных состояний.

Приведем простой пример этого случая.

Пример: *Безразличное состояние гидрата соли в равновесии с раствором соли.*

На рис. 29.10 представлены полученные Розебомом данные о растворимости хлорного железа и точках замерзания его водных растворов. Участок кривой E_1E_2 соответствует состояниям равновесия между раствором и кристаллическим гидратом $Fe_2Cl_6 \cdot 12H_2O$. В этой области система состоит из двух фаз (раствор и кристалл), и в ней возможна одна химическая реакция:

$$\left.\begin{aligned} Fe_2Cl_6 \cdot 12H_2O(т) &= Fe_2Cl_6(aq) + 12H_2O, \\ \text{которую можно представить в виде} \\ M_1 &= M_2 + 12M_3. \end{aligned}\right\} \qquad (29.109)$$

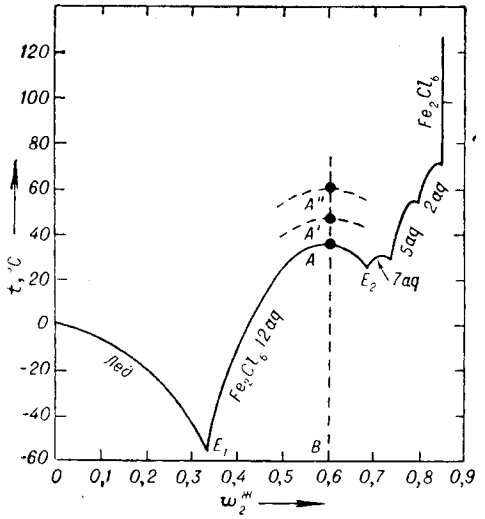


Рис. 29.10. Диаграмма растворимости системы вода — хлорное железо при постоянном давлении.

Мы предположим, что соединение присоединения полностью диссоциировано в растворе, т. е. существует только в твердой фазе. Тогда

$$c = 3,\ r' = 1,\ r'' = 0,$$

$$r' + r'' = 1,$$

и

$$w = 2 + (3 - 1) - 2 = 2.$$

Таким образом, рассматриваемая система двухвариантна и относится к первому типу. Кривая E_1E_2 проходит через максимум температуры в точке A; следовательно, в соответствии с теоремой, обратной второй теореме Гиббса — Коновалова, точка A является точкой безразличного состояния. Теперь можно приравнять нулю определитель, образующийся из (29.19) (в данном случае имеется только один определитель, так как система двухвариантна):

$$\begin{vmatrix} 0 & 1 & -M_1 \\ w_2^1 & 0 & M_2 \\ w_3^1 & 0 & 12M_3 \end{vmatrix} = 0, \qquad (29.110)$$

где фаза 1 — раствор, а фаза 2 — твердая фаза. Это равенство сводится к

$$\frac{w_2^1}{w_3^1} = \frac{M_2}{12M_3}, \qquad (29.111)$$

что означает, что в точке A весовой состав раствора совпадает с составом твердой фазы. Кроме того, это условие, обеспечивающее существование безразличного состояния, не зависит от T и p. Следовательно, начертив фазовую диаграмму для другого давления, мы получим другую изобарную кривую (пунктир) с максимумом в точке A', лежащей на той же самой ординате AB. Изобарным фазовым диаграммам для ряда давлений p, p',

p'', ... соответствует линия безразличных состояний, являющаяся вертикальной прямой $BAA'A''$ ....

Вспомнив, что

$$w_2 + w_3 = 1 \tag{29.112}$$

и использовав (29.109), из (29.111) получим

$$w_2^1 = \frac{M_2}{M}; \qquad w_3^1 = \frac{12M_3}{M_1} \tag{29.113}$$

Отсюда сразу же видно, что если начальное состояние системы характеризуется массами m_1^0, m_2^0, m_3^0, то в общем случае эта система не может перейти ни в одно из безразличных состояний A, A', A'', ...

Уравнения замкнутости (29.108) в этом случае имеют вид

$$\left.\begin{aligned} 0 + m^2 - M_1\xi &= m_1^0; \\ w_2^1 m^1 + 0 - M_2\xi &= m_2^0; \\ w_3^1 m^1 + 0 - 12M_3\xi &= m_3^0. \end{aligned}\right\} \tag{29.114}$$

Эти уравнения позволяют рассчитать m^1, m^2 и ξ, если система достигла конечного состояния, состав которого определен весовыми долями w_i^α. Но если этот состав соответствует безразличному состоянию, то весовые доли должны также удовлетворять уравнению (29.110). Следовательно, определитель, образованный из коэффициентов уравнений (29.114), равен нулю, и эти уравнения в общем случае не имеют решения, если начальные массы m_1^0, m_2^0 и m_3^0 выбраны произвольно. Это означает, что закрытая система, составленная из произвольных начальных масс трех компонентов, в общем случае не может достичь безразличного состояния. Однако если начальные массы выбраны так, что

$$\begin{vmatrix} m_1^0 & 1 & M_1 \\ m_2^0 & 0 & -M_2 \\ m_3^0 & 0 & -12M_3 \end{vmatrix} = 0 \tag{29.115}$$

то система уравнений (29.114) имеет решение, и составленная таким образом система может достичь безразличного состояния. Условие (29.115) немедленно приводит к

$$\frac{m_2^0}{m_3^0} = \frac{M_2}{12M_3} = \frac{325}{216}. \tag{29.116}$$

Только системы, составленные в соответствии с этим условием, могут достичь безразличного состояния, и все системы, которые могут прийти в одно из безразличных состояний, могут затем перейти в любое из них, так как все безразличные состояния характеризуются одним и тем же составом.

Итак, мы продемонстрировали справедливость теорем Жуге в этом простом случае.

Отметим, что масса гидрата m_1^0 не фигурирует в условии (29.116), и эту массу можно выбирать совершенно произвольно.

Общее доказательство[1]

Приведенное выше доказательство легко распространить на все двухвариантные системы, так как в таких системах число условий замкнутости (29.108) всегда, как и в только что рассмотренном примере, равно $(\phi + r')$, что совпадает с числом неизвестных $m^1, \ldots, m\phi, \xi_1, \ldots, \xi_{r'}$. Эти условия всегда можно выразить в виде, аналогичном (29.115), если эти уравнения должны быть совместимы с пребыванием системы в безразличном состоянии.

Условием совместимости является в общем случае некоторое соотношение между $m_1^0, \ldots, m_c^0$ и поэтому эти массы не могут быть выбраны случайным образом.

Если число термодинамических степеней свободы системы больше чем два, то число уравнений замкнутости (c) больше чем $\phi + r'$, и каждому дополнительному уравнению будет соответствовать дополнительное условие совместности. Всего поэтому будет

$$1 + c - (\phi + r')$$

условий совместности. Они являются соотношениями между $m_1^0, \ldots, m_c^0$ и составом безразличного состояния. Наличие этих соотношений означает, что начальные массы $m_1^0, \ldots, m_c^0$ не могут быть выбраны случайно, если мы желаем составить систему, которая могла бы достичь безразличного состояния. И, наконец, если в результате соответствующего выбора начального состава система способна достичь безразличного состояния, то она может попасть и во все возможные безразличные состояния, так как в системах рассматриваемого вида все безразличные состояния имеют один и тот же состав.

Системы второго типа $(r' + r'' > 1)$

Случай 1: $w = 2$. Все закрытые двухвариантные системы второго типа в общем случае[2] могут прийти в безразличное состояние, если оно существует.

Случай 2: $w > 2$. Многовариантная закрытая система второго типа в общем случае не может достичь безразличного состояния, но может прийти в точку, отвечающую безразличному состоянию, если начальные массы выбраны не произвольно, а вполне определенным образом.

В обоих случаях, если уравнения не имеют какой-либо особенности, закрытая система второго типа не может перемещаться вдоль линии безразличных состояний.

Сначала докажем эту теорему для очень простой двухвариантной системы, а именно для двойного раствора в присутствии его пара. Единственными реакциями, имеющими значение для этой системы, являются процессы переноса компонентов 1 и 2 из одной фазы в другую.

Условие пребывания системы в безразличном состоянии имеет вид (см. (29.20))

$$\begin{vmatrix} w_1^{ж} & w_1^{г} \\ w_2^{ж} & w_2^{г} \end{vmatrix} = 0 \qquad (29.117)$$

или

$$w_1^{ж} = w_1 . \qquad (29.118)$$

[1] Жуге [30], Дефэй [12].

[2] В некотором интервале составов (например, если состав вдоль линии безразличных состояний изменяется только между некоторыми крайними значениями) и при отсутствии особенностей в уравнениях (например, если отношения некоторых весовых долей вдоль линии безразличных состояний не остаются постоянными, как в примере (*в*) § 7).

Так как $r' = 0$, условиями замкнутости (29.108) являются

$$\begin{aligned} w_1^{\text{ж}} m^{\text{ж}} + w_1^{\text{г}} m^{\text{г}} &= m_1^0; \\ w_2^{\text{ж}} m^{\text{ж}} + w_2^{\text{г}} m^{\text{г}} &= m_2^0. \end{aligned} \tag{29.119}$$

Эти уравнения несовместны с (29.117), если не выполнено условие

$$\begin{vmatrix} w_1^{\text{г}} & m_1^0 \\ w_2^{\text{г}} & m_2^0 \end{vmatrix} = 0 \tag{29.120}$$

или

$$\frac{m_1^0}{m_2^0} = \frac{w_1^{\text{г}}}{w_2^{\text{г}}} = \frac{w_1^{\text{г}}}{1 - w_1^{\text{г}}}. \tag{29.121}$$

Состав, соответствующий безразличному состоянию и являющийся в рассматриваемом случае составом азеотропа, зависит от температуры. Следовательно, если заданы определенные значения m^0 и m_2^0, то в общем случае можно найти такую температуру, при которой данный состав является азеотропным и удовлетворяет (29.121). Закрытая система этого типа, взятая при случайном начальном составе, в общем случае может достичь безразличного состояния, если оно существует, но не может перемещаться вдоль линии безразличных состояний, так как другие значения состава на этой линии не могут быть достигнуты из данного начального состояния.

Общее доказательство[1]

Чтобы с условий замкнутости (29.108) были совместимы с пребыванием системы в безразличном состоянии, необходимо и достаточно, чтобы начальные массы $m_1^0, \ldots, m_1^0$ удовлетворяли $1 + c - (\phi + r')$ условиям совместности, перечисленным при исследовании систем первого типа. Эти условия совместности связывают начальные массы и составы фаз в безразличном состоянии, которые, как мы уже видели, полностью определяются как функции от T соотношениями групп A и $Б$.

Таким образом, мы имеем $1 + c - (\phi + r')$ соотношений между $m_1^0, \ldots, m_c^0$ и T. Если исключить T, останется $c - (\phi + r')$ уравнений между переменными $m_1^0, \ldots, m_c^0$.

Случай 1: $w = 2$ и, следовательно, $c = \phi + r'$. В этом случае $m_1^0, \ldots, m_c^0$ могут быть выбраны совершенно произвольно. Следовательно, все закрытые двухвариантные системы второго типа в общем случае могут прийти в безразличное состояние, если оно существует.

Случай 2: $w > 2$ и $c > \phi + r'$. Массы $m_1^0, \ldots, m_c^0$ в этом случае связаны $c - (\phi + r')$ уравнениями и, следовательно, все массы не могут быть выбраны произвольно. Если они выбраны произвольно, система в общем случае не может прийти в безразличное состояние.

В обоих случаях ($w \geqslant 2$), если массы уже выбраны, T можно определить из $1 + c - (\phi + r')$ условий совместности, которые, как мы уже видели, являются уравнениями, связывающими $m_1^0, \ldots, m_c^0$ и T. Это значение T определяет то безразличное состояние, в котором может находиться система. Закрытая система второго типа не может поэтому в общем случае перемещаться вдоль линии безразличных состояний.

[1] Жуге [30], Дефэй [12].

§ 24. СУЩЕСТВОВАНИЕ НЕРАВНОВЕСНЫХ БЕЗРАЗЛИЧНЫХ СОСТОЯНИЙ

Можно показать, что, если не ограничиваться равновесными состояниями, необходимым условием пребывания данной закрытой системы в безразличном состоянии является [1]

$$r' + r'' \geqslant w. \tag{29.122}$$

Из соотношений A, $Б$ и $В$, перечисленных в предыдущем параграфе, только уравнения $Б$ являются условиями равновесия. Если не ограничиваться равновесными состояниями, выполнения этих условий не требуется. С другой стороны, уравнения A и $В$ должны выполняться для всех систем, находящихся в безразличном состоянии, независимо от того, является ли это состояние равновесным или нет.

Как было показано в предыдущем параграфе, для того, чтобы уравнения замкнутости (29.108) имели решение $m^1, \ldots, m\phi, \xi_1, \ldots, \xi_{r'}$ при w_i^α, соответствующих составу безразличного состояния, должны выполняться $1 + c - (\phi + r')$ условий совместности. Эти условия состоят из ряда уравнений, связывающих $m_1^0, \ldots, m_c^0$ и w_i^α.

Предположим, что начальные массы выбраны случайно, и выясним, может ли составленная таким образом закрытая система находиться в безразличном состоянии, независимо от того, является ли оно статическим или нет. Очевидно, это невозможно, если не существует безразличное состояние, в котором весовые доли удовлетворяют $1 + c - (\phi + r')$ условиям совместности. Однако переменные состава должны также удовлетворять $1 + c\phi - (r' + r'')$ уравнениям A, т. е. должны быть удовлетворены

$$2 + (c - r') - \phi + c\phi - (r' + r'') = w + c\phi - (r' + r'') \tag{29.123}$$

уравнений. Поскольку имеется $c\phi$ переменных состава, эти уравнения могут быть удовлетворены только при $c\phi \geqslant w + c\phi - (r' + r'')$, т. е. при

$$r' + r'' \geqslant w, \tag{29.124}$$

что и является искомым условием.

Отметим, что алгебраически это условие в общем является и необходимым и достаточным. Если, однако, алгебраическое решение дает отрицательные значения для одной или нескольких величин w_i^α, то это решение не имеет физического смысла. Поэтому условие (29.124) фактически всегда необходимо, но не всегда достаточно.

Пример.

Рассмотрим двухфазную систему, состоящую из трех невзаимодействующих компонентов. Здесь $r' = 0$, $r'' = 3$, $r' + r'' = 3$ и $w = 3$, т. е. система трехвариантна.

Если система закрыта и составлена из произвольных масс $m_1^0, \ldots, m_c^0$, то, так как $r' + r'' = w$, система может находиться в безразличном состоянии. Убедимся в существовании этого состояния и вычислим отвечающие ему составы фаз.

Матрица (29.19) в данном случае имеет вид

$$\begin{bmatrix} w_1^1 & w_1^2 \\ w_2^1 & w_2^2 \\ w_3^1 & w_3^2 \end{bmatrix} \tag{29.125}$$

[1] См. Дефэй [12].

что приводит к следующим условиям пребывания системы в безразличном состоянии:

$$w_1^1 = w_1^2; \quad w_2^1 = w_2^2; \quad w_3^1 = w_3^2. \tag{29.126}$$

Условиями замкнутости (29.108) являются

$$\begin{aligned} w_1^1 m^1 + w_1^2 m^2 &= m_1^0; \\ w_2^1 m^1 + w_2^2 m^2 &= m_2^0; \\ w_3^1 m^1 + w_3^2 m^2 &= m_3^0. \end{aligned} \tag{29.127}$$

Эти уравнения совместны с (29.126) только в том случае, если

$$\begin{vmatrix} w_1^1 & m_1^0 \\ w_2^1 & m_2^0 \end{vmatrix} = 0 \quad \text{и} \quad \begin{vmatrix} w_1^1 & m_1^0 \\ w_3^1 & m_3^0 \end{vmatrix} = 0, \tag{29.128}$$

откуда

$$\frac{w_1^1}{m_1^0} = \frac{w_2^1}{m_2^0} = \frac{w_3^1}{m_3^0} = \frac{1}{m^0}, \tag{29.129}$$

где

$$m^0 = m_1^0 + m_2^0 + m_3^0. \tag{29.130}$$

Состав фаз в безразличном состоянии находим, решая (29.129) и (29.126):

$$\begin{aligned} w_1^2 &= w_1^1 = m_1^0/m^0; \\ w_2^2 &= w_2^1 = m_2^0/m^0; \\ w_3^2 &= w_3^1 = m_3^0/m^0. \end{aligned} \tag{29.131}$$

Рассматриваемый здесь случай настолько прост, что этот результат можно было бы предвидеть заранее, однако проведенный расчет иллюстрирует метод, который применим и в намного более сложных случаях.

Отметим, что практически не представляет труда составить систему, имеющую состав (29.131). Для этого можно было бы отдельно приготовить жидкую и газовую фазы, каждая из которых имеет желаемый состав, а затем привести их в контакт при одинаковых температуре и давлении. *Система, приготовленная таким образом, в общем случае не будет находиться в состоянии равновесия*, даже если мы будем пытаться так подобрать T и p, чтобы достичь равновесного состояния. Это происходит потому, что мы можем изменять только две переменные T и p при наличии трех уравнений равновесия

$$\mu_1^1 = \mu_1^2; \quad \mu_2^1 = \mu_2^2; \quad \mu_3^1 = \mu_3^2.$$

Поэтому, вообще говоря, невозможно найти такие T и p, при которых выполняются все три условия.

Однако можно найти такие значения T и p, при которых система, находившаяся первоначально в указанном выше состоянии, будет претерпевать

азеотропное превращение во времени. Это возможно, если в любой момент времени t будут удовлетворены два условия (28.5), относящиеся к скоростям межфазового переноса,

$$\frac{\frac{dm_1^1}{dt}}{w_1^1} = \frac{\frac{dm_2^1}{dt}}{w_2^1} = \frac{\frac{dm_3^1}{dt}}{w_3^1}. \qquad (29.132)$$

Таким образом, теорема (29.122) позволяет определить, можно ли ожидать наличия в системе безразличного состояния, совместимого с составляющими замкнутую систему произвольными массами $m_1^0, \ldots, m_c^0$. Если это состояние существует, то дальнейший анализ, связанный с рассмотрением скоростей переноса, позволяет выяснить, реализуемо ли азеотропное превращение, начинающееся из этого состояния [1].

[1] См. исследование скоростей азеотропной дистилляции, G. Schouls. Bull. Soc. Chim. Belg., 49, 214 (1940). Задача, рассматривавшаяся в этой работе, несколько отличается от рассмотренной здесь в том отношении, что массы $m_1^0, \ldots, m_c^0$ в ней не были заданы заранее.

ЛИТЕРАТУРА *

1. Н. К. Адам. Физика и химия поверхностей. Пер. с 3-го англ. изд. М.— Л., Гостехтеоретиздат, 1947.
2. G. Briegleb. Zwischenmolekuläre Kräfte und Molekülstruktur, Stuttgart, 1937.
3. С. Чепмен, Т. Каулинг. Математическая теория неоднородных газов. М., ИЛ, 1960.
4. E. Darmois. L'état liquide de la matière. Paris, 1943.
5. Th. De Donder. Leçons de Thermodynamique et de Chimie physique (Ed. F. H. van den Dungen, G. van Lerberghe) Paris, 1920.
6. Th. De Donder. L'Affinité, 1st. Ed. Paris, 1927.
7. Th. De Donder. L'Affinité, 2nd Part. Paris, 1931.
8. Th. De Donder. L'Affinité. 3rd Part. Paris, 1934.
9. Th. De Donder. L'Affinité (Ed. P. van Rysselberghe). Paris, 1936.
9[1]. Th. De Donder. P. van Rysselberghe, The Thermodynamic Theory of Affinity. Stanford, 1936.
10. Th. De Donder. Théorie mathématique de l'electricité. Paris, 1925.
11. R. Defay. Etude thermodynamique de la tension superficielle. Paris, 1934.
12. R. Defay. Azéotropisme — Equations nouvelles des états indifférents. Bull. Ac. Roy. Belg. (Cl. Sc) [5], **17**, 940, 1066 (1931). Дано в качестве приложения к [7].
13. R. Defay. Des divers manières de definir L'adsorption, Mém. Ac. Roy. Belg. (Cl. Sc.), Mémoires en-8°, vol. **20**, № 6 (1946).
14. U. Dehlinger. Chemische Physik der Metalle und Legierungen. Leipzig, 1939.
15. P. Duhem. Traité élémentaire de Méchanique Chimique, 4 vols. Paris, 1899.
16. P. Duhem. Traité d'Energétique, 2 vols. Paris, 1911.
17. A. Eucken. Grundriss der physikalischen Chemie, bearb. von E. Wicke, 10·unveranderte Aufl. Leipzig, 1959. (см. также А. Эйкен. Курс химической физики, М., Гостехиздат, вып. 1, 1935; вып. 2, 1933; вып. 3, 1933).
18. H. Falkenhagen. Elektrolyte, 2. Aufl., Leipzig, 1953.
19. R. H. Fowler. Statistical Mechanics, 2nd Ed. Cambridge, 1936.
20. Р. Фаулер, Э. Гуггенгейм. Статистическая термодинамика, М., ИЛ, 1949.
21. Я. И. Френкель. Собрание избранных трудов, т. 3. Кинетическая теория жидкостей. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1959.
22. H. Freundlich. Kapillarchemie. Leipzig, 1923.
23. J. W. Gibbs. Collected Works, 2 vols. N. Y., 1948 (см. также Дж. В. Гиббс. Основные принципы статистической механики. М., 1946, и Дж. В. Гиббс. Термодинамические работы. М.— Л., Гостехтеоретиздат, 1950).
24. С. Глесстон. Теоретическая химия. М., ИЛ, 1950.
25. С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг. Теория абсолютных скоростей реакций. М., ИЛ, 1948.
26. Е. А. Гуггенгейм. Современная термодинамика, изложенная по методу Гиббса. Л.— М., Госхимиздат, 1941.
26[1]. E. A. Guggenheim. Thermodynamics. Amsterdam, 1957.
27. H. S. Harned, B. B. Owen. The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions, 3rd. Ed. N. Y., 1958 (см. также Г. Харнед, Б. Оуэн. Физическая химия растворов электролитов. М., ИЛ, 1952.)
28. Д. Г. Гильдебранд. Растворимость неэлектролитов. Пер. с англ. М., ГОНТИ, 1938.

---

* Всюду, где это возможно, приведены только новейшие издания и русские переводы. (*Прим. ред.*)

28[1] J. H. Hildebrand, R. L. Scott. Solubility of Non-electrolytes. N. Y., 1949.
29. E. Huckel. Adsorption und Kapillarkondensation. Leipzig, 1928.
30. E. Jouguet. Notes de Mécanique Chimique, Journ. Ecole Polytech. (Paris), 2nd series, 21, 61 (1921).
31. M. Lecat. Azéotropisme et Distillation (in Traité de Chimique Organique, ed. V. Grignard, vol. 1). Paris, 1935.
32. G. N. Lewis, M. Randall. Thermodynamics, 2nd. ed., rev., N. Y., 1961 (см. также Дж. Льюис, М. Рендалл. Термодинамика. Л., Химтеоретиздат, 1936).
33. A. Marcelin. Solutions superficielle. Paris, 1931.
34. J. E. Mayer, M. G. Mayer. Statistical Mechanics, N. Y., 1940 (русский перевод: Дж. Майер, М. Гепперт-Майер. Статистическая механика. М., ИЛ, 1952).
35. G. S. Parks, H. M. Huffman. The Free Energies of some Organic Compounds, N. Y., 1932.
36. M. Planck. Vorlesungen über Thermodynamik, 11. Aufl. Berlin, 1964 (см. также М. Планк. Термодинамика. Госиздат, 1925).
37. I. Prigogine. Thermodynamique des phénomènes irreversibles, Liège, 1947 (см. также И. Пригожин. Введение в термодинамику необратимых процессов. М., ИЛ, 1960).
38. I. Prigogine. Contribution à l'étude... de la liaison r'hydrogène et la structure des solutions, Mém. Ac. Roy. Belg. (Cl. Sc.), Mémoires en-8°, 20, part 2 (1943).
39. M. Rey. Equilibres chimique et Mètallurgie. Liège, 1939.
40. Э. К. Райдил. Химия поверхностных явлений. Пер. с англ., Л., Химтеоретиздат, 1936.
41. G. Schouls, Etude de l'azéotropisme dynamique, Bull. Ac. Roy. Belg. (Cl. Sc), 16, 628 (1930); 1412 (1931); 17, 47 (1931); 18, 1160 (1932), приводятся как приложения к [7].
42. W. Schottky, H. Ulich, C. Wagner. Thermodynamik. Berlin, 1929.
43. J. C. Slater. Introduction to Chemical Physics, New York, 1939.
44. H. J. Schumacher. Chemische Gasreaktionen. Dresden — Leipzig, 1938.
45. J. Timmermans. Les. Solutions concentrées. Paris, 1936.
46. Г. Улих. Химическая термодинамика, пер. с нем., Л. Госхимтехиздат, 1933.
47. Ван дер Ваальс, Ф. Констамм. Курс термостатики, ч. I и II, пер. с нем. Госхимиздат, 1936.
48. J. J. van Laar. Thermodynamik einheitlicher Stoffe und binärer Gemische, Groningen, 1936.
49. G. van Lerberghe. Calcul des Affinités Physico-Chimiques. Paris, 1931.
50. R. Vogel. Die heterogenen Gleichgewichte, 2. verarb. Aufl., Leipzig, 1959.

Приложение 1

Настоящая книга была закончена в начале 1952 года. С тех пор были получены некоторые новые важные результаты в рассматриваемых в ней областях термодинамики, особенно по вопросам межмолекулярных сил в газах, фазовых переходов и термодинамики растворов. Два последних вопроса недавно были предметом специального обсуждения, и труды этих совещаний [1] содержат важные статьи по проблемам, обсуждавшимся в настоящей книге.

Было невозможно включить эти последние работы в основной текст, неудобно также сопровождать текст обширными сносками. Поэтому некоторые из наиболее важных появившихся в последнее время работ коротко обсуждены в настоящем приложении, с целью привлечь к ним внимание читателя. Здесь же помещены некоторые дополнительные комментарии к ряду разделов основного текста.

ГЛАВА I

§ 4, стр. 35.

В этой книге величина ξ называется *степенью полноты реакции* (*the extent of reaction*) или *координатой реакции* (*reaction co-ordinate*). Недавно было предложено [2] называть эту величину по-французски l'avancement и использовать для этой цели соответствующее английское слово.

Далее, изменение, происходящее при возрастании ξ на одну единицу, мы называли *одним эквивалентом реакции* (*one equivalent of reaction*). Этот термин не вполне удовлетворителен, так как не является необходимым и обычно не принято записывать стехиометрическое уравнение реакции в такой форме, чтобы оно содержало по одному химическому эквиваленту каждого из реагирующих веществ и продуктов реакции, тем более, что, если стехиометрическое уравнение реакции уже записано, для того чтобы определить, что подразумевается под ξ, то тем самым также определена и единица реакции. Французская фраза *la réaction a marché une fois* не поддается буквальному переводу. Было также предложено [2] говорить, что при возрастании ξ на единицу *реакция прошла на один де донде* (*the reaction advanced by one de donder*).

---

[1] Changements de Phases: Societé de Chimie Physique (Paris, 1952); далее цитируется как Changements de Phases; Discussions of the Faraday Society, No. 15; The Equilibrium properties of solutions of non-electrolyte (London, 1953); далее цитируется как Faraday Soc. Discussions, 15.

[2] Международным комитетом по термодинамике и электрохимической кинетике (Comitè International de Thermodynamique et de Cinetique Electrochimique).

Поскольку терминология еще не установилась, мы упомянули здесь об этой стороне вопроса с целью обратить внимание читателя на вновь предложенные термины, если они будут приняты и появятся в литературе.

ГЛАВА II

§ 5, стр. 51.

Приведенные в табл. 2.2 уравнения, определяющие теплоемкость газов как функцию температуры, основаны большей частью на прямых измерениях теплоемкости. Аналогичные уравнения можно получить, если спектроскопически определены собственные колебательные частоты молекул газа (см. гл. X, § 3, стр. 132). Кроуфорд и Парр [1] недавно опубликовали таблицы, позволяющие определить коэффициенты уравнения

$$c_p^0 = a + bT + cT^2,$$

если эти частоты известны.

ГЛАВА VIII

§ 7, стр. 119.

Другие примеры применения термодинамики для расчета равновесий технически важных реакций обсуждены Россини [2].

ГЛАВА XI

В обширном руководстве [3] по межмолекулярным силам подробно рассмотрены различные методы изучения межмолекулярных сил между одинаковыми и неодинаковыми молекулами. Эти методы основаны как на изучении термодинамических свойств (например, вириальных коэффициентов), так и на измерениях, проводимых в неравновесных состояниях (например, теплопроводность, диффузия и термодиффузия).

Результаты измерений вириальных коэффициентов обсуждены Гуггенгеймом [4]. Интересное обсуждение данных о межмолекулярных силах между неодинаковыми молекулами дано Мишельсом и Бурбомом [5]. Связь между вириальными коэффициентами и межмолекулярными силами обсуждалась также Гуггенгеймом и Раулинсоном [6].

Важным результатом особенно в связи с теорией растворов является то, что, если межмолекулярные потенциалы представлены в форме (25.11), то экспериментальные данные для *неполярных* смесей оказываются хорошо согласующимися с правилами

$$r^*_{A,B} = \frac{1}{2}(r^*_{A,A} - r^*_{B,B}); \qquad (1)$$

$$\varepsilon^*_{A,B} = (\varepsilon^*_{A,A} \cdot \varepsilon^*_{B,B})^{1/2}. \qquad (2)$$

Формула (1) точно выполняется в модели твердых сфер, формула (2) связана с теорией лондоновских сил (см. гл. XXIV, § 3—4).

---

[1] B. L. Crawford, R. G. Parr, J. Chem. Phys., **16**, 233 (1948).

[2] Rossini, Chemical Thermodynamics (N. Y., London, 1950), гл. 34.

[3] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird. Molecular theory of gases and liquids, John Wiley and sons, Inc. (N. Y., 1954); (русский перевод: Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., ИЛ, 1961. (*Прим. ред.*)

[4] E. A. Guggenheim. Mixtures (Oxford, 1952), гл. VIII.

[5] A. Michels, A. J. M. Boerboom. Bull. Soc. Chim., **62**, 119 (1953).

[6] Faraday Soc. Discussions, **15**, 108 (1953).

ГЛАВА XII

§ 6, стр. 174 и след.

Современное состояние ячеечной модели в применении к чистым жидкостям рассмотрено в превосходном обзоре де Бура [1]. Основной недостаток ячеечной модели состоит в том, что рассчитанная по ней энтропия оказывается слишком малой. В последних работах эта трудность, по крайней мере частично, преодолевается учетом образования «дырок» [2] и возможности попадания в одну ячейку нескольких молекул [3].

Статистическое обоснование ячеечной модели было рассмотрено Кирквудом [4]. Некоторые дальнейшие улучшения в модель введены Майером и Карери [5].

ГЛАВА XIII

§ 2, стр. 181 (см. также гл. XIV).

Еще не вполне ясно, заканчивается ли равновесная кривая жидкость — твердое тело критической точкой или нет. Мюнстер [6] привел недавно теоретическое обоснование в пользу того, что все переходы первого рода сопровождаются критической точкой, но это заключение находится в противоречии с выводами Домба [7], теория которого предсказывает отсутствие критической точки в этом случае. Эксперименты Симона [8] и сотрудников, исследовавших линию плавления гелия вплоть до давления 9000 *атм* и температуры 56° К, не обнаружили каких-либо признаков критической точки. Альдер и Юра [9], однако, произвели расчеты, согласно которым критическая точка жидкость — твердое тело должна наблюдаться при гораздо бо́льших давлениях, чем до сих пор исследованные. Для гелия они предсказали критическую точку при 29000 *атм* и 90° К. Еще большие давления предсказаны для Ne и Ar.

ГЛАВА XIV

§ 5, стр. 201.

Обзор термодинамических и иных исследований процесса плавление составлен Уббелоде [10].

ГЛАВА XVI

§ 1, стр. 226 (см. также гл. XVIII, сноска на стр. 275).

Приведенное здесь обсуждение критической точки следует классическому методу ван дер Ваальса. Несколько лет назад Майер и сотрудники [11] выдвинули теоретические доводы в пользу того, что такой простой подход является недостаточным. По их мнению, критическое состояние не соответствует какой-либо одной точке на диаграмме $p - V - T$, но вся кривая сосуществования фаз (изображенная пунктирной линией на рис. 16.1) в верхней своей части имеет горизонтальный участок. Вначале казалось, что

[1] J. de Boer. Proc. Roy. Soc., **A215**, 3 (1952).

[2] S. Ono. Mem. Fac. Engng. Kyushu, **10**, 196, (1947); H. M. Peck, T. L. Hill. J. Chem. Phys., **18**, 1252 (1950); J. S. Rowlinson, C. F. Curtiss. J. Chem. Phys., **19**, 1519 (1951).

[3] J. A. Pople. Phil. Mag., **42**, 459 (1951); P. Janssens, I. Prigogine. Physica, **16**, 895 (1951).

[4] J. Kirkwood. J. Chem. Phys., **18**, 380 (1950).

[5] J. E. Mayer. G. Careri. J. Chem. Phys., **20**, 1001, 1117 (1952).

[6] A. Münster. Z. Electrochem., **55**, 593 (1951).

[7] C. Domb. Phil. Mag., **42**, 1316 (1951).

[8] F. Simon. Changements de Phases, стр. 329..

[9] B. J. Alder, G. Jura. J. Chem. Phys., **20**, 1491 (1952).

[10] A. R. Ubbelohde. Quart. Rev. Chem. Soc., **4**, 356 (1950).

[11] J. E. Mayer и сотр., J. Chem. Phys., **5**, 67, 74 (1937); **6**, 87, 102 (1938); ср. Майер и Майер [34], гл. 13.

это предсказание подтверждается экспериментом, но последние тщательные измерения, в особенности произведенные Шнейдером и его сотрудниками [1], показали, что в отсутствие вертикального гравитационного поля линии сосуществования имеют отчетливый максимум, соответствующий одному набору критических параметров. Эта проблема и связанная с нею проблема явлений критического растворения в двойных смесях недавно явилась предметом детального обсуждения [2].

Согласия по этому вопросу достигнуто не было, и, по-видимому, вопрос о существовании аномальной критической области остается открытым как в теоретическом, так и в экспериментальном отношениях.

§ 3, стр. 230.

Превосходный обзор статистической теории конденсации дан де Буром [3].

ГЛАВА XVIII

§ 9, стр. 275.

Дальнейшее обсуждение вопроса, затронутого в имеющейся на этой странице сноске, см. выше, в приложении к гл. XVI.

§ 10, стр. 278.

Относительно влияние давления на явления критического растворения см. работу Тиммерманса и Левина [4].

ГЛАВА XIX

§ 3, стр. 284.

Термодинамические и кинетические свойства стекол недавно были рассмотрены Дэвисом и Джонсом [5].

§ 4, стр. 285.

В двух недавно появившихся работах [6] уравнения этого параграфа и более общие уравнения этого типа были применены к явлениям, происходящим в стеклообразном состоянии.

§ 6, стр. 288.

Приведенное здесь обсуждение кооперативных явлений основано на простой модели Брэгга — Вильямса. Теория переходов порядок — беспорядок в настоящее время быстро развивается. Превосходный обзор положения в этой области в 1938 г. составлен Никсом и Шокли [7]; более новый экспериментальный и теоретический материал можно найти в статьях Липсона [8] и Уаннира [9]. См. также работы Гуггенгейма [10] и Рашбрука [11] и сноску на стр. 294.

ГЛАВА XXI

§ 6, 7, 8, стр. 327—333.

В последнее время все возрастающее внимание уделяется проблеме использования уравнения Дюгема — Маргулеса в его наиболее удобной форме при решении тех или иных частных задач.

---

[1] См., напр., M. A. Weinberger, W. G. Schneider. Canad. J. Chem., **30**, 422 (1952).

[2] Changements de Phases, стр. 33—92 [см. также: Критические явления и флюктуации в растворах. Изд-во АН СССР, М. (1960). (*Прим. ред.*)].

[3] J. de Boer, Changements de Phases, стр. 8.

[4] J. Timmermans, J. Lewin. Faraday Soc. Discussions, **15**, 195 (1953); J. Timmermans, там же, 278.

[5] R. O. Davies, G. O. Jones. Adv. in Physics, **2**, 370 (1953).

[6] R. O. Davies, Changements de Phases, стр. 425; R. O. Davies, G. O. Jones. Proc. Roy. Soc., **A217**, 26 (1953).

[7] См. ссылку на стр. 289.

[8] H. Lipson, Progress in Metal Physics, **2**, 1 (London, 1950).

[9] G. H. Wannier. Rev. Mod. Phys., **17**, 50 (1945).

[10] E. A. Guggenheim. Mixtures (Oxford, 1952), гл. VII.

[11] G. S. Rushbroocke. Changements de Phases, стр. 117.

В появившихся в последнее время работах рассматриваются в основном способы проверки термодинамической совместимости экспериментальных данных о давлениях пара и способы расчета парциальных давлений и коэффициентов активности обоих компонентов раствора из данных об общем давлении пара над раствором.

Первому из этих вопросов посвящена серия статей Херингтона и сотрудников [1], дополняющая работы, ранее цитированные в этой главе. Эта проблема была также коротко обсуждена Шульце [2].

Расчету парциальных давлений из кривых полного давления посвящены статьи Штейна и Фоттера [3], Келера [4], Новотного и Орличека [5], Баркера [6].

Математические свойства уравнения Дюгема — Маргулеса рассмотрены Камке [7].

§ 11, стр. 338.

Понижение температуры конденсации (точки росы) водяного пара в присутствии паров органической жидкости, не смешивающейся с водой, можно использовать для определения молекулярного веса органического вещества с помощью уравнения (18.23) в его приближенной форме [8].

ГЛАВА XXII

Гильдебранд [9] недавно эмпирически показал, что растворимости неэлектролитов при отсутствии химического взаимодействия с растворителем описываются почти прямыми линиями в координатах логарифм растворимости — логарифм температуры. Заметные отклонения от линейности наблюдаются лишь вблизи температуры плавления растворенного вещества.

ГЛАВА XXIII

§ 4 и 5.

Приведенное здесь обсуждение соединений присоединения охватывает лишь те из них, которые полностью диссоциируют при плавлении, вследствие чего особенности кривой ликвидуса вблизи максимума приписываются отклонениям жидкой фазы от идеальности (§ 5). Во многих случаях имеются надежные доказательства того, что соединения присоединения существуют также и в жидкой фазе; в этом случае кривизна ликвидуса вблизи максимума связана с константой равновесия процесса диссоциации соединения в жидкой фазе [10]. Одним из недавно изученных примеров такого поведения является система N_2O_5 — H_2O, в которой устанавливаются равновесия [11]

$$N_2O_5 + H_2O \rightleftarrows 2HNO_3(\text{ж}) \rightleftarrows 2HNO_3(\text{т}).$$

---

[1] E. F. G. Herington. Nature, **160**, 610 (1947); E. A. Coulson. E. F. G. Herington. Trans. Faraday Soc., **44**, 629 (1948); E. F. G. Herington. J. Appl. Chem., **2**, 19 (1952); Research, **3**, 41 (1950); J. Appl. Chem., **2**, 11 (1952); J. Inst. Petroleum, **37**, 457 (1951).

[2] W. Schultze. Z. physik. Chem., **198**, 314 (1951).

[3] M. v. Stein. H. Voetter. Z. physik. Chem., **201**, 97 (1952).

[4] F. Kohler. Monatsh., 82, 913 (1951).

[5] H. Novotny, A. F. Orlicek. Monatsh., 81, 791 (1950).

[6] J. A. Barker. Austr. J. Chem., **6**, 207 (1953).

[7] D. Kamke. Z. physik. Chem., **199**, 35 (1952).

[8] C. Tourneaux, C. Devin, L. Revequet. C. R., **233**, 520 (1951).

[9] J. H. Hildebrand. J. Chem. Phys., **20**, 190 (1952); [см. также J. H. Hildebrand, R. L. Scott. Regular Solutions, Prentice — Hill, Inc. N. Y., 1962 (Прим. ред.)]

[10] J. J. van Laar. Z. physik. Chem., **66**, 197 (1909); элементарное рассмотрение вопроса приведено в книге S. T. Bowden. The phase rule and phase reactions (London, 1945), стр. 157, 162; ср. Гильдебранд и Скотт [28[1]], стр. 296.

[11] R. J. Gillespiee, E. D. Hughes. C. K. Indold. J. Chem. Soc., **1950**, 2552; K. W. Dunning, W. J. Dunning, J. Chem. Soc., **1952**, 2993.

ГЛАВА XXIV

§ 4, стр. 366.

Интересная работа об избыточной теплоемкости некоторых двойных систем, в том числе и обсуждавшихся в этом параграфе, опубликована Стэвели и сотрудниками [1].

§ 6, стр. 371.

Термодинамические выводы этого параграфа были развиты далее Коппом и Эвереттом [2]. Приводимые здесь качественные заключения были подтверждены недавними работами о водных растворах аминов [3].

В нескольких появившихся недавно работах [4] были также исследованы молекулярные условия, необходимые для существования нижней критической точки.

По-видимому, нижняя критическая точка не должна наблюдаться в смесях сферических молекул с изотропным силовым полем. Это явление, вероятно, связано главным образом с изменением вращательных степеней свободы молекул.

ГЛАВА XXV[5]

§ 3, стр. 376.

В модели, использовавшейся в этом параграфе, было принято, что кривые взаимодействия отличаются друг от друга только глубиной минимума и равновесные расстояния между молекулами или эффективные радиусы молекул одинаковы для обоих компонентов [6]. Недавно эта теория была распространена на смеси молекул различного размера, в которых $r^*_{A,A}$, $r^*_{B,B}$ и $r^*_{A,B}$ отличны друг от друга [7]. Были также рассмотрены растворы, в которых молекулы одного сорта можно рассматривать как r-мер по отношению к молекулам другого сорта [8]. Было показано, что эффект упорядочения не имеет существенного значения, особенно в смесях неполярных молекул [9].

Другой интересный подход к этой проблеме был предложен Лонжет-Хиггинсом [10]. В развитой им *конформальной теории растворов* модель жидкого состояния вообще не используется. Однако эта теория позволяет найти лишь члены первого порядка по отношению к δ и ϑ (ср. (25.22)). Вместе с тем имеются основания полагать, что во многих реальных растворах важны также члены более высокого порядка, и может даже оказаться, что отклонения от идеальности вызваны членами второго и более высоких порядков по отношению к этим параметрам. Так, теория конфор-

[1] L. A. K. Staveley, K. R. Hart, W. I. Tupman. Faraday Soc. Discussions, **15**, 130 (1953).

[2] J. L. Copp, D. H. Everett, Faraday Soc. Discussions, **15**, 174, 272 (1953); ср. E. A. Guggenheim, там же, 271.

[3] F. Kohler. Monatsh, 82, 913 (1951); A. Bellemans. J. Chem. Phys., **21**, 368, (1953); J. L. Copp. D. H. Everett, цит. выше.

[4] G. S. Rushbrooke, Changements de Phases стр. 177; I. Prigogine, там же, стр. 95; A. Bellemans, цит. выше; J. S. Rowlinson. Proc. Roy. Soc., **A214**, 192, (1951); J. A. Barker, W. Fock, Faraday Soc., Disc., **15**, 188 (1953).

[5] Вопросы, обсуждавшиеся в этой главе, подробно рассмотрены в книге I. Prigogine. The molecular theory of solutions. North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1957 [см. также М. И. Шахпаронов. Введение в молекулярную теорию растворов, ГИТТЛ. М., 1956; J. S. Rowlinson. Liquids and liquid mixtures, London, 1959 (*Прим. ред.*)]

[6] См. также J. A. Pople. Trans. Faraday Soc., **49**, 591 (1953).

[7] I. Prigogine, A. Bellemans. Faraday Soc. Discussions, **15**, 80 ((1953).

[8] I. Prigogine, N. Trappeniers, V. Mathot. Там же, **93**.

[9] I. Prigogine, G. Garikian. Physica, **16**, 239 (1950); J. Kirkwood, Z. Salsburg. J. Chem. Phys., **20**, 1538 (1953).

[10] H. C. Longuet-Higgins. Proc. Roy. Soc., **A205**, 247 (1951).

мальных растворов не может объяснить сжатие при смешении двух жидкостей, состоящих из молекул одного и того же размера. Уравнение (25.29) показывает, что этот эффект определяется членом, содержащим δ во второй степени. Браун и Лонжет-Хиггинс [1] показали, что члены более высоких порядков не могут быть введены в теорию, если не использовать какую-либо модель жидкого состояния. Интересно, что и конформальная теория и ячеечная модель позволяют рассмотреть зависимости избыточной энтропии от изменения структуры раствора при изменении его состава.

ГЛАВА XXVI

§ 7, стр. 402.

Другой подход к проблеме растворов, образованных молекулами с сильно анизотропным силовым полем, развит Томпа [2] и Баркером [3]. Влияние вращательных степеней свободы молекул на термодинамические свойства растворов в рамках ячеечной модели было также рассмотрено Поплом [4].

§ 8, стр. 404.

Аргументы, приведенные в этом параграфе и позволяющие заключить, что идеальный ассоциированный раствор не может расслоиться на две фазы, были основаны на рассмотрении весьма специальной модели. Более общее доказательство было приведено Вошборном [5], на что недавно обратил внимание Хаазе [6]. Химические потенциалы всех имеющихся в растворе частиц имеют форму (ср. (7.1))

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus}(T, p) + \mathbf{R}T \ln x_i,$$

где $\mu_i^{\ominus}$ не зависит от состава. Если обе жидкие фазы находятся в равновесии, то

$$\mu_i' = \mu_i'' \quad \text{(для всех } i\text{)}.$$

Поскольку $\mu_i^{\ominus}$ имеет одно и то же значение в обеих фазах, это означает

$$x_i' = x_i'' \quad \text{(для всех } i\text{)}.$$

Таким образом, обе фазы тождественны, и раствор не может иметь критической точки растворения.

Выражаемое табл. 26.3 влияние ассоциации на расслоение фаз было недавно подтверждено [7] при изучении системы этиловый спирт — сероуглерод. В этой системе при $T_c = 250°$ K имеется верхняя критическая температура. В результате спектроскопического и термодинамического исследования этой системы удалось показать, что при этой температуре $\chi = 8 \pm 1$ (χ — средняя степень ассоциации). Вычисленные значения $\alpha / \mathbf{R}T_c$ и $(x_A)_c$ равны (ср. табл. 26.3).

$$\frac{\alpha}{\mathbf{R}T_c} = 0{,}5; \qquad (x_A)_c = 0{,}36,$$

фактически же наблюдаемыми значениями являются:

$$\frac{\alpha}{\mathbf{R}T_c} = 0{,}5; \qquad (x_A)_c = 0{,}28.$$

Таким образом, ассоциация существенно понижает значение α, необходимое для расслаивания системы на две фазы.

[1] W. B. Brown, H. C. Longuet-Higgins. Proc. Roy. Soc., **A209**, 416 (1951).
[2] H. Tompa. J. Chem. Phys., **21**, 250 (1953).
[3] J. A. Barker. J. Chem. Phys., **19**, 1430 (1951); **20**, 794, 1526 (1952).
[4] J. A. Pople. Faraday Soc. Discussions, **15**, 35 (1953).
[5] E. W. Washburn. Trans. Am. Electrochem. Soc., **22**, 330 (1912).
[6] R. Haase. Faraday Soc. Discussions, **15**, 271 (1953).
[7] J. Huet, R. Philippot, D. Bono. Bull. Soc. Chim. Belg., **62**, 436 (1953).

Приложение 2

О СОВРЕМЕННОМ РАЗВИТИИ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

I

Построение последовательной термодинамики по существу было завершено в девятнадцатом веке; в последнее время большое внимание привлекает возможность формулирования неравновесной термодинамики.

Здесь имеются две основные проблемы:

а. Установление макроскопических соотношений, связывающих различные неравновесные процессы;

б. Формулирование эволюционных критериев, применимых при условиях более общих, чем в классической термодинамике.

В первой проблеме пока преобладают вопросы, связанные с фундаментальными соотношениями взаимности Онзагера, которые были получены в 1931 г. В настоящее время имеются превосходные работы по их применению. Мы не будем пытаться их перечислить. В широко известной монографии де Гроота и Мазура [1] имеется отличная библиография работ в этой области до 1962 г. Краткое введение в предмет дано также в монографии автора [2].

Здесь мы рассмотрим второй из упомянутых выше аспектов.

Как уже было отмечено в гл. III, одна из важнейших особенностей классической термодинамики состоит в том, что она дает нам общий критерий эволюции.

Второе начало термодинамики можно сформулировать, вводя энтропию системы и постулируя, что изменение энтропии можно разбить на две части

$$dS = d_e S + d_i S. \tag{1.1}$$

Первое слагаемое соответствует «обмену» энтропией с внешним миром, второе — возникновению энтропии в результате необратимых процессов в системе. Тогда общая формулировка второго начала имеет вид

$$l_i S \geqslant 0. \tag{1.2}$$

Рассмотрим возникновение энтропии в единицу времени P, определяемое соотношением

$$P = \frac{d_i S}{dt} = \int \sigma \, dV \geqslant 0, \tag{1.3}$$

где σ — скорость возникновения энтропии в единице объема.

В «макроскопической физике» величина σ имеет необыкновенно простое и изящное выражение — она является билинейной формой обобщенных сил X_i и скоростей (или потоков) J_i необратимых процессов:

$$\sigma = \sum_i J_i X_i \geqslant 0. \tag{1.4}$$

В настоящей монографии мы рассматривали лишь случай химических реакций, для которого (см. гл. III)

$$P = \frac{d_i S}{dt} = \sum_\rho \mathbf{v}_\rho \mathbf{A}_\rho, \tag{1.5}$$

однако область применимости формул (1.3), (1.4) значительно шире, так как силы могут быть связаны с градиентами температуры, химических потенциалов и др., а скорости — с тепловым потоком, диффузионным потоком, химическими реакциями.

Особенно простой случай соответствует изолированной системе. В этом случае исчезает обмен энтропией с внешней средой

$$d_e S = 0, \tag{1.6}$$

поэтому

$$dS = d_i S \geqslant 0. \tag{1.7}$$

Этим соотношением выражается классическое утверждение о том, что энтропия изолированной системы может только возрастать, пока система не достигнет равновесного состояния.

Аналогичное утверждение можно сделать для системы, поддерживаемой при заданном объеме и помещенной в термостат с однородной температурой.

Можно показать, что в этом случае имеется функция

$$F = U - TS, \tag{1.8}$$

называемая свободной энергией Гельмгольца, которая может только убывать во времени:

$$(dF)_{V,T} = -T d_i S \leqslant 0. \tag{1.9}$$

Подобные утверждения позволяют понять направление эволюции макроскопической системы, не прибегая к детальному кинетическому анализу.

Задачей, важность которой очевидна, является распространение таких результатов на более общие ситуации. Мы будем рассматривать макроскопические системы с не зависящими от времени граничными условиями. Примерами таких систем являются: кусок вещества с границами, поддерживаемыми при заданном распределении температур, диффузионная ячейка с заданными концентрациями на границах, течение Пуазейля и др.

Возможно ли при таких значительно более общих условиях найти общий критерий эволюции?

II

Первым шагом к формулированию такого критерия явилась теорема автора о минимуме скорости возникновения энтропии (см. [2]). Рассмотрим случай химических реакций (см. гл. III). Используя более общие обо-

значения, мы получим для скорости возникновения энтропии выражение

$$P = \frac{d_i S}{dt} = \sum J_k X_k. \tag{2.1}$$

Интегрирование по объему здесь опущено, так как предполагается, что система однородна. Сделаем теперь следующие предположения:

1. Связи между скоростями и обобщенными силами линейны, т. е.

$$J_i = \Sigma L_{ii'} X_{i'}. \tag{2.2}$$

2. Выполняются соотношения взаимности Онзагера в форме

$$L_{ii'} = L_{i'i}. \tag{2.3}$$

3. Феноменологические коэффициенты постоянны —

$$L_{ii'} = \text{const}. \tag{2.4}$$

При этих условиях выражение для скорости возникновения энтропии приобретает вид:

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_{i,\, i'} L_{ii'} X_i X_{i'} \geqslant 0. \tag{2.5}$$

Фиксировав значение одной из сил, например

$$X_1 = X_{1,0}, \tag{2.6}$$

и продифференцировав (2.5) по X_m $(m \neq 1)$, получим

$$\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial X_m} \frac{d_i S}{dt} = \sum_n L_{mn} X_n = J_m. \tag{2.7}$$

Мы видим, что два условия

$$\frac{\partial}{\partial X_m} \frac{d_i S}{dt} = 0 \quad \text{и} \quad J_m = 0 \ (m \neq 1) \tag{2.8}$$

совершенно эквивалентны при сделанных выше предположениях. Другими словами, стационарное состояние $J_m = 0$ соответствует минимуму скорости возникновения энтропии.

Это и есть теорема о минимуме скорости возникновения энтропии в данном весьма частном случае. Примеры более общего характера можно найти в литературе [1], [2].

Существенный момент состоит в том, что теорема применима лишь к линейным ситуациям. Поэтому важно попытаться обобщить неравновесную термодинамику на нелинейные процессы, которые, конечно, имеют большое значение в целом ряде разделов макроскопической физики.

III

Разобьем полное изменение скорости возникновения энтропии, определяемое выражением (1.3) на два слагаемых

$$dP = d_X P + d_J P, \tag{3.1}$$

положив при этом

$$d_X P \equiv \int dV \, \Sigma \, J_k \, dX_k \tag{3.2}$$

и

$$d_J P \equiv \int dV \Sigma X_k \, dJ_k. \tag{3.3}$$

Можно показать, что при не зависящих от времени граничных условиях неравенство

$$d_X P = \int dV \Sigma J_k \, dX_k \leqslant 0 \tag{3.4}$$

выполняется во всей области, где возможно макроскопическое описание системы [2], [3]. При этом в случае линейных процессов, к которым применима теорема о минимальном возникновении энтропии, кроме того

$$d_X P = d_J P = \frac{1}{2} dP \leqslant 0. \tag{3.5}$$

Неравенство (3.4) не ограничено каким-либо специальным видом феноменологических соотношений между скоростями и силами, а является прямым следствием условий термодинамической устойчивости.

Проиллюстрируем это на примере теплопроводности. Запишем уравнение сохранения энергии

$$\rho \frac{\partial e}{\partial t} = -\frac{\partial W}{\partial x}. \tag{3.6}$$

Умножим (3.6) на $\partial T^{-1} / \partial t$. Тогда для левой части уравнения получим

$$\psi = \rho \frac{\partial T^{-1}}{\partial t} \cdot \frac{\partial e}{\partial t} = -\rho \frac{C_v}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)^2 \leqslant 0. \tag{3.7}$$

Эта величина имеет вполне определенный знак в силу того, что удельная теплоемкость C_V всегда положительна (в этом состоит одно из условий термодинамической устойчивости). Из правой части уравнения (3.6) получаем

$$\psi = \frac{\partial}{\partial x} \left(-W \frac{\partial T^{-1}}{\partial t} \right) + W \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial T^{-1}}{\partial x} \right). \tag{3.8}$$

Проинтегрировав это выражение по объему, получим при не зависящих от времени граничных условиях:

$$\int \psi \, dV = \int dV \cdot W \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial T^{-1}}{\partial x} \leqslant 0. \tag{3.9}$$

Это неравенство имеет точно такую же форму, как и (3.4) $\left(\text{Здесь } J = W, \right.$ $\left. X = \dfrac{\partial T^{-1}}{\partial x} \right)$.

$$J = W, X = \left(\frac{\partial T^{-1}}{\partial x} \right).$$

Для химических процессов существуют и могут быть найдены в литературе [2] аналогичные доказательства. В этом случае неравенство (3.4) сводится к

$$T d_X P = \sum \mathbf{v}_\rho d\mathbf{A}_\rho \leqslant 0. \tag{3.10}$$

Существенно, что неравенство (3.4) во всех случаях является следствием условий термодинамической устойчивости, которые были подробно рассмотрены в гл. XVI настоящей монографии.

Следует отметить также, что недавно стало возможным распространить неравенство (3.4) и на процессы механического течения. Таким образом, это неравенство действительно представляет собой весьма общий эволюционный критерий, применимый во всей области макроскопической физики. Основная трудность в использовании (3.4) или (3.10) состоит в том, что левые части этих неравенств *не являются полными дифференциалами.* Ситуация здесь до некоторой степени аналогична той, что имеет место в обычной термодинамике: d_iS *не является полным дифференциалом. Только* когда мы можем ввести термодинамические потенциалы, например F или G, оказывается возможным с их помощью формулировать простые утверждения о направлении эволюции.

Основная проблема, связанная с (3.4), также состоит в изучении соответствующих условий интегрируемости.

Можно показать, что не всегда существует функция Ф, полный дифференциал которой равен левой части (3.4). Это легко понять. «Равновесной» системе соответствует некоторый механизм полного забывания. Каким бы ни было начальное состояние системы, по прошествии достаточно большого времени мы найдем систему в состоянии равновесия. Теорема о минимуме возникновения энтропии показывает, что это свойство присуще и неравновесным системам в окрестности равновесия. Однако существуют системы (см. [2]), которые, будучи выведены из стационарного состояния, не возвращаются в него вновь, а движутся вокруг этого состояния по замкнутым траекториям. Такое поведение несовместимо с существованием потенциала Ф. Если такая функция существует, система должна со временем достичь состояния, соответствующего минимуму этой функции, независимо от того, каким было начальное состояние.

Коротко говоря, возможность преобразования d_XP в полный дифференциал связана с памятью системы. Если система забывает свое начальное состояние, полный дифференциал может существовать, в противном случае выражение d_XP не интегрируемо.

IV

Однако полученное нами неравенство можно использовать даже в этом случае. В самом деле, соотношение (3.4) можно использовать аналогично тому, как возникновение энтропии d_iS используется для получения условий равновесия химических реакций

$$\mathbf{A}_\rho = 0. \tag{4.1}$$

Гиббсовы условия химического равновесия, выраженные через классические химические потенциалы.

$$\mathbf{A}_\rho = -\sum_\nu \nu_{\nu\rho}\mu_\nu = 0 \tag{4.2}$$

не зависят от существования термодинамических потенциалов f, g, ... (см. гл. V и VI). Неравенство (3.10) можно рассматривать аналогичным образом [6]. Очевидно, что общие условия стационарности выражаются соотношением

$$\sum_\rho \mathbf{v}_\rho d\mathbf{A}_\rho = 0 \tag{4.3}$$

для всех независимых вариаций величин сродства. Пусть стационарное состояние можно охарактеризовать концентрациями x_1, x_2, ... x_c различ-

ных компонентов. Из (4.3) вытекают следующие соотношения для скоростей реакций:

$$\sum_{\rho} \mathbf{v}_{\rho} \frac{\partial \mathbf{A}_{\rho}}{\partial x_{\gamma}} = 0. \tag{4.4}$$

Эти условия представляют собой новую форму обычных соотношений для скоростей реакций в стационарном состоянии.

В качестве примера рассмотрим систему реакций

$$\begin{array}{ccccc} \mathbf{A} & \overset{1}{\rightleftarrows} & \mathbf{X} & \overset{2}{\rightleftarrows} & \mathbf{B} \\ & & \downarrow\uparrow 3 & & \\ & & \mathbf{M} & & \end{array}, \tag{4.5}$$

где фиксированы концентрации компонентов **A** и **B**. В силу условия

$$\mathbf{A}_1 + \mathbf{A}_2 = \text{const}, \quad \text{или} \quad \delta\mathbf{A}_1 + \delta\mathbf{A}_2 = 0, \tag{4.6}$$

независимыми являются две величины сродства. Поэтому (4.3) приводит к условиям

$$\mathbf{v}_1 = \mathbf{v}_2; \quad \mathbf{v}_3 = 0, \tag{4.7}$$

которые действительно представляют собой обычные условия стационарного состояния и включают как частный случай условия равновесия

$$\mathbf{v}_1 = \mathbf{v}_2 = \mathbf{v}_3 = 0. \tag{4.8}$$

Левую часть (3.10) можно преобразовать:

$$T d_X P = d(\Sigma \mathbf{A}_{\rho} \mathbf{v}_{\rho}) - \Sigma \mathbf{A}_{\rho} d\mathbf{v}_{\rho}. \tag{4.9}$$

Тогда условия стационарности состояния (4.3) преобразуются в

$$\delta\left(\frac{d_i S}{dt}\right) - \sum_{\rho} \frac{\mathbf{A}_{\rho}}{T} \delta\mathbf{v}_{\rho} = 0, \tag{4.10}$$

а уравнения (4.4) приобретут вид

$$\frac{\partial}{\partial x_{\gamma}}\left(\frac{d_i S}{dt}\right) - \sum_{\rho} \frac{\mathbf{A}_{\rho}}{T} \frac{\partial \mathbf{v}_{\rho}}{\partial x_{\gamma}} = 0. \tag{4.11}$$

Этими общими соотношениями определяются концентрации в стационарном состоянии.

В окрестности равновесия (см. [2]), в области, где для скоростей справедливы линейные кинетические выражения, имеем

$$\sum_{\rho} \frac{\mathbf{A}_{\rho}}{T} \delta\mathbf{v}_{\rho} = \sum_{\rho} \frac{\mathbf{v}_{\rho}}{T} \delta\mathbf{A}_{\rho} = \frac{1}{2} \delta\left(\frac{d_i S}{dt}\right). \tag{4.12}$$

В этом случае (4.11) сводится к теореме о минимуме возникновения энтропии:

$$\delta\left(\frac{d_i S}{dt}\right) = 0. \tag{4.13}$$

В общем случае в соотношениях (4.11), определяющих стационарное состояние, участвуют как термодинамические, так и кинетические величины. Лишь вблизи равновесия (4.11) преобразуется к форме, не содержащей непосредственно скоростей реакций.

Интересно, что основное неравенство (3.10) приводит к двум формам описания стационарного состояния — посредством (4.3) либо (4.11). Рас-

смотрим кратко один пример. Обратимся снова к системе реакций (4.5). Если предположить, что кинетические уравнения имеют вид

$$\mathrm{v}_1 = A - X, \quad \mathrm{v}_2 = X - B, \quad \mathrm{v}_3 = X - M. \tag{4.15}$$

(мы положили равными единице, все константы равновесия, константы скоростей и $\mathrm{k}T$), то получим

$$\frac{\partial}{\partial X}\frac{d_i S}{dt} + \frac{\mathrm{A}_1 - \mathrm{A}_2 - \mathrm{A}_3}{T} = 0; \tag{4.15}$$

$$\frac{\partial}{\partial M}\frac{d_i S}{dt} = \frac{\mathrm{A}_3}{T} = 0.$$

Заменив концентрации их стационарными значениями, получим

$$\frac{\partial}{\partial X}\frac{d_i S}{dt} = -\ln\frac{4AB}{(A+B)^2}; \tag{4.16}$$

$$\frac{\partial}{\partial M}\frac{d_i S}{dt} = 0.$$

Как и предполагалось, отклонения от теоремы о минимуме возникновения энтропии проявляются в членах второго порядка по отношению к определяемому посредством

$$\frac{B}{A} = 1 - \gamma \tag{4.17}$$

параметру γ, который служит мерой отклонения стационарного состояния от термодинамического равновесия (при равновесии $B/A = 1$).

Примеры использования проведенного рассмотрения можно найти в статье автора [6].

V

Вернемся к общей проблеме эволюционных критериев в нелинейной области. Мы хотим показать, что даже если не предполагается интегрируемость формы

$$d_X P = \int dV \sum J_i dX_i, \tag{5.1}$$

можно получить некоторые интересные результаты.

Обратимся снова к случаю теплопроводности. Мы уже видели, что

$$\frac{d_X P}{dt} = \int dV W \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial T^{-1}}{\partial x}\right) \leqslant 0 \tag{5.2}$$

(см. (3.9)). Используя закон Фурье, получим

$$\frac{d_X P}{dt} = \int dV \lambda(T) T^2 \frac{\partial T^{-1}}{\partial x}\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial T^{-1}}{\partial x}\right) \leqslant 0 \tag{5.3}$$

($\lambda(T)$ — коэффициент теплопроводности). Пусть стационарному состоянию соответствует распределение температур $T_0(x)$. В окрестности стационарного состояния заменим $\lambda(T)T^2$ на $\lambda(T_0)T_0^2$. Введя обозначение $\lambda_0 = \lambda(T_0)$, получим

$$\frac{d_x P}{dt} = \frac{1}{2}\int dV \lambda_0 T_0^2 \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial T^{-1}}{\partial x}\right)^2 = \frac{1}{2}\frac{d}{dt}\int dV \lambda_0 T_0^2 \left(\frac{\partial T^{-1}}{\partial x}\right)^{-2} = \frac{d\Phi}{dt}. \tag{5.4}$$

Поэтому функционал

$$\Phi(T, T_0) = \frac{1}{2}\int dV \lambda_0 T_0^2 \left(\frac{\partial T^{-1}}{\partial x}\right)^2 \tag{5.5}$$

может только уменьшаться со временем и принимает минимальное значение в стационарном состоянии.

Характерная особенность состоит в том, что обобщенное возникновение энтропии Φ является функционалом, зависящим как от стационарного распределения температур T_0, так и от фактического распределения T. Гландсдорф, Хейс и автор предложили для таких форм название «локальный потенциал» [7]. Как можно использовать локальные потенциалы для определения стационарных состояний?

Непосредственной проверкой можно убедиться в том, что условие минимума для (5.5) эквивалентно исчезновению дивергенции теплового потока при $T = T_0$. Действительно, условия экстремума для (5.5) при фиксированном распределении T_0 можно записать в виде

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda_0 T_0^2 \frac{\partial T^{-1}}{\partial x}\right) = \frac{\partial W}{\partial x} = 0. \tag{5.6}$$

Следовательно, какой бы ни была зависимость коэффициента теплопроводности от температуры, стационарное распределение температур характеризуется экстремальным условием

$$\left(\frac{\delta \Phi}{\delta T}\right)_{T_0} = 0 \tag{5.7}$$

для лагранжиана

$$L = \frac{1}{2}\lambda_0 T_0^2 \left(\frac{\partial T^{-1}}{\partial x}\right)^2 \tag{5.8}$$

при

$$T = T_0. \tag{5.9}$$

В некоторых простых случаях оказывается возможным обойтись без локальных потенциалов и получить лагранжиан, содержащий лишь величину T, а не обе температуры T и T_0. В случае теплопроводности таким путем находим

$$L = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2, \quad \varphi = \int^T \lambda(T)\, dT. \tag{5.10}$$

Однако важное значение метода «локальных потенциалов» состоит в том, что он позволяет сформулировать вариационный принцип для большого класса ситуаций, для которых еще не найдены лагранжианы типа (5.10).

В настоящее время опубликованы работы [8], [9] в которых подробно рассмотрены примеры использования локальных потенциалов для определения стационарных состояний. Другие такие работы должны появиться в ближайшем будущем. Использование локальных потенциалов приводит нас к новому вариационному подходу, применимому в нелинейной области, который в некотором смысле является промежуточным между классическими методами Ритца и Галеркина. Каков физический смысл локальных потенциалов?

VI

Мы хотим теперь показать, что локальные потенциалы тесно связаны с флуктуациями, происходящими в неравновесных системах. Можно даже утверждать, что существование локальных потенциалов выражает устойчивость произвольных макроскопических состояний по отношению к малым флуктуациям [10]. Это не удивительно, если вспомнить о роли условий термодинамической устойчивости в построении локальных потенциалов. Как хорошо известно, флуктуации макроскопических величин α_i (со средними значениями $\alpha_i = 0$) вблизи равновесия можно выразить в гауссовой форме [11]

$$e^{-\frac{1}{2} s_{ij}\alpha_i\alpha_j}. \tag{6.1}$$

Связь этого выражения с термодинамическими величинами, конечно, дается формулой Эйнштейна, основанной на принципе Больцмана [11]. Аргумент экспоненты в точности равен убыванию энтропии при флуктуациях. Можно ожидать, что во всей области макроскопической физики будет выполняться соотношение, аналогичное (6.1). В самом деле, для всех макроскопических систем мы еще предполагаем применимость понятия локального равновесия. Поэтому флуктуации в неравновесном состоянии должны происходить, как в равновесии, но с локальными значениями термодинамических параметров. Ясно, что, когда флуктуации происходят в неравновесных условиях, показатель экспоненты в (6.1) не может относиться к энтропии системы в целом, поскольку в этом случае неприменим принцип максимума энтропии. Однако можно показать, что эта квадратичная форма тесно связана с локальным потенциалом, введенным в § 5. Локальные потенциалы проявляют себя как флуктуационные потенциалы, которые определяют вероятность отклонений термодинамических переменных от их средних значений в стационарном состоянии. В этом и состоит физическая причина того, что каждая переменная входит в локальный потенциал двояким образом — как флуктуирующая величина и как среднее значение.

Рассмотрим снова задачу о теплопроводности. Вблизи равновесия вероятность флуктуаций температуры можно выразить формулой

$$P \sim \exp\left[-\frac{1}{2k}\int dV \frac{\rho}{T^2} C_V (\delta T)^2\right], \tag{6.2}$$

вывод которой приводится во многих книгах по статистической физике [11]. Вблизи же неравновесного стационарного состояния можно ожидать, что будет справедлива аналогичная формула, которая получится из (6.2), если равновесную температуру T заменить локальной температурой T_0. Тогда формула (6.2) примет вид

$$P \sim \exp\left[-\frac{1}{2k}\int dV \frac{\rho_0}{T_0^2} C_V^0 (\delta T)^2\right]. \tag{6.3}$$

Основной момент состоит здесь в том, что экспонента в этой формуле может быть выражена через интеграл по времени от локального потенциала [10]. Действительно, элементарные преобразования приводят к

$$P \sim \exp\left\{-\frac{2}{k}\int [\Phi(T, T_0) - \Phi(T_0, T_0)]\, dt\right\}, \tag{6.4}$$

где интегрирование по времени выполняется по произвольному пути между начальным значением δT и конечным значением $\delta T = 0$. Поэтому

свойство минимальности локального потенциала имеет очень простой физический смысл: оно выражает тот факт, что распределение, соответствующее стационарному состоянию, является не только средним распределением, но также и «наиболее вероятным».

На этом простом примере мы видим, что даже если законы макроскопической физики и не выводятся из вариационных принципов, как законы индивидуальных событий, описываемых классической или квантовой теорией, они еще обладают важными вариационными свойствами, которые приводят к новому методу конструирования решений. Это справедливо не только для процессов, не зависящих от времени, но также и для зависящих от времени процессов [10].

Этот результат позволяет надеяться на лучшее понимание с новой точки зрения различных специальных разделов макроскопической физики, подобных термодинамике и гидродинамике.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. де Гроот, П. Мазур. Неравновесная термодинамика. М., «Мир», 1964.
2. I. Prigogine. Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes, Wiley, Interscience, New York, London, 2nd Edition, 1962. (см. также И. Пригожин. Введение в термодинамику необратимых процессов. М., ИЛ, 1960).
3. P. Glansdorff, I. Prigogine. Physica **20**, 773 (1954).
4. P. Glansdorff, I. Prigogine. Physica **30**, 351 (1964).
5. Th. De Donder, P. Van Rysselberghe. «Affinity», Stanford University Press, 1956.
6. I. Prigogine. Physica **31**, (1965), в печати.
7. P. Glansdorff, I. Prigogine, D. F. Hays. Phys. of Fluids, **5**, 144 (1962)
8. D. F. Hays, Ac. Roy. Belg. Bull. (Cl. Sc.) **43**, 526 (1963).
9. P. Glansdorff, E. Dekeuster, Y. Haezendonck. Ac. Roy. Belg. Bull. (Cl. Sc.) **44**, 60 (1964).
10. I. Prigogine, P. Glansdorff. Physica **31** (1965), в печати.
11. См., например, Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Статистическая физика. М., Изд-во «Наука», 1964.

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

Adams L. H., 349
Adriani J. H., 352
Aitkin A. C., 437
Alder B. J., 479
Anderson A. G., 119
Atack D., 275

Badger R. M., 385
Bancroft W. D., 185, 434
Barclay I. M., 198
Barker J. A., 481, 482, 483
Barmore M., 119
Bauer E., 365
Bauer S. H., 385
Baxendale J. H., 384
Bayer R., 331
Beattie J. A., 148, 154, 173
Beatty H. A., 330
Beck J., 420
Becker J., 203
Bell R. J. T., 246
Bell R. P., 312
Bellemans A., 482
Benesi H. A., 374
Benson S. W., 201
Bernal J. D., 420
Bertalanffy L. von, 43
Bijvoet J. M., 259
Bird R. B., 478
Birge R. T., 45
Bjerrum N., 301, 311
Blackman M., 173
Blaisse B., 226
Bodenstein M., 140
Boerboom A. J. H., 154, 478
Boissonnas C. G., 328, 329, 332, 333, 380
Boltzmann L., 157
Bono D., 483
Born M., 45, 173, 199
Bose E., 404
Bowden S. T., 180, 481
Bradburn M., 173, 199
Bragg W. L., 292, 480
Braun F., 254
Bredig G., 331
Bridgman P. W., 45, 75, 148, 165, 181, 196
Briegleb G., 364, 365
Briner E., 143
Brinkley S. R., 438
Brionsted J. N., 319, 328, 329, 368
Brown F. S., 397
Brown W. B., 483
Bryant W. M. D., 51
Buehler R. J., 177
Bury C. R., 397
Butler J. A. V., 198

Callingaert L., 330
Carlson H. C., 425
Careri G., 479
Clapeyron E., 271
Clausius R., 56, 271
Clusius K., 201
Colburn A. P., 425
Colmant P., 328, 329
Copp J. L., 482
Coulson E. A., 432, 481
Crawford B. L., 478
Curie P., 288
Curtiss C. F., 177, 478, 479

Dahms A., 341
Dannatt C. W., 128
Davies M., 365
Davies R. O., 480
de Boer J., 152, 479, 480
de Brouckere L., 317
Debye P., 418
De Donder Th., 35, 38, 42, 50, 56, 59, 92, 146, 148, 180, 254, 262, 421, 493
Defay R., 60, 64, 85, 409, 421, 437, 438, 448, 457, 458, 460, 462, 465, 470, 471, 472
Deffet L., 202
de Groot S. R., 484
Dehlinger U., 242
Dekeuster E., 493
de Landsberg V., 332
Desmyter A., 379, 390, 391
Devin C., 481
Devonshire A. F., 176, 178
Doerinckel F., 351
Domb C., 479
Donnan F. G., 315
Duclaux E., 248
Duhem P., 45, 56, 180, 193, 212, 224, 225, 272, 274, 355, 445, 480, 481
Dunning K. W., 481
Duning W. J., 481

Ehrenfest P., 294, 295, 296
Eley D. D., 420

Ellingham H. J. T., 128
Emde F., 287
Enüstün B. V., 384
Errera J., 390
Essex H., 119
Etienne R., 260
Evans M. W., 176
Everett D. H., 384, 482
Eucken A., 133, 135, 140, 143, 156, 178, 195, 197, 316, 353, 364
Ewell R. H., 51, 161
Ewert M., 330, 331, 404
Eyring H., 175, 176, 201

Falkenhagen H., 419
Ferguson J. H., 331
Ferrar W. L., 210, 220, 437
Finck C. K., 334
Findlay A., 185
Fischer L. O., 202, 203
Folkins H. O., 51, 108
Fowler R. H., 42, 65, 123, 131, 136, 152, 154, 173, 178, 197, 199, 201, 240, 289, 365, 419, 420
Fock W., 482
Fox S. W., 119
Frank H. S., 176, 199, 201
Funnel W., 331

Garikian G., 176, 178, 199, 201, 482
Gaspart R., 390
Gatty O., 312
Gee G., 381, 382
Gibbs J. W., 63, 85, 180, 225, 243, 244, 269, 272, 273, 445, 457, 458
Gibson R. E., 349
Gillespie L. J., 148
Gillespie R. J., 481
Gilman T. S., 199
Glansdorff P., 491, 493
Glasstone S., 132, 136, 173
Gordon A. R., 404
Gorsky W., 291
Guéron J., 108
Guggenheim E. A., 42, 65, 66, 123, 131, 136, 152, 154, 173, 178, 197, 199, 201, 240, 289, 301, 312, 315, 328, 365, 381, 383, 412, 419, 478, 480, 482
Guldberg C. M., 100, 120

Haase R., 90, 253, 483
Haber F., 52
Haezendonck Y., 493
Hamer W. J., 352, 420
Harned H. S., 282, 341, 342, 349, 418, 419, 420
Hart K. R., 482
Hauck F., 178
Hays D. F., 491, 493
Heim G., 431
Herington E. F. G., 426, 432, 481
Hermans J. J., 306, 368
Hildebrand J. H., 199, 203, 240, 326, 328, 341, 342, 365, 374, 481
Hill T. L., 479
Hines W. G., 404
Hirobi H., 401
Hirschfelder J. O., 175, 176, 177, 201, 478
Hoff, J. H. van't, 100, 140, 261, 262, 316
Hoffmann E. G., 390, 399
Holleman A. F., 345
Homès G., 215
Houston W. V., 173
Hove, L. van, 230
Hoyt C. S., 334
Hückel E., 419
Huet J., 483
Huffmann H. M., 82, 119, 126, 202
Huggins M., 384
Hughes E. D., 481

Ingold C. K., 353, 481

Jack G. M., 119
Jacobs C. J., 119
Janssens P., 479
Jones G. O., 284, 480
Jouguet E., 180, 212, 224, 437, 445, 457, 458, 466, 469, 470, 471
Joukowsky N. I. 324, 332, 358
Jura G., 479

Kamke D., 481
Keesom W. H., 148, 289
Kelley K. K., 126
Kempter H., 390, 398
Keyes F. G., 158
Kirkwood J., 479, 482
Kister A. T., 332, 393
Koefoed J. G., 319, 368
Kohler F., 481, 482
Kohman G. T., 345
Kohnstamm P., 229, 232
Kramers H. A., 294
Kreuger J., 390
Kreuzer J., 396, 397
Kuenen J. J., 232

Laar, J. J. van, 100, 156, 157, 192, 268, 315, 341, 344, 347, 350, 364, 481
Lassettre E. W., 398
Lecat M., 192, 424, 427, 433, 434, 435
Le Chatelier H., 100, 254, 260
Leighton R. B., 173
Lennard-Jones J. E., 176, 178
Lerberghe, G. van, 146
Lewin J., 480
Lewis G. N., 79, 82, 105, 159, 161, 313, 418
Light D. W., 119
Lipson H., 480
London F., 156, 365
Longuet-Higgins H. C., 482, 483
Lorentz K. A., 156
Lunbeck R. J., 154

McGlashan M. L., 383
Magat M., 365
Magnus A., 125
Marechal J., 346
Margules H., 328, 480, 481
Martin A. J. P., 314
Masing G., 185
Masing H., 432
Mathieu J. P., 108

Mathieu M. P., 348
Mathot V., 178, 344, 368, 376, 379, 381, 383, 384, 390, 391, 482
Maxwell J. C., 228
Mayer J. E., 65, 131, 151, 152, 173, 275, 479
Mayer J. R., 50
Mayer M. G., 65, 131, 151, 152, 173, 275, 479
Mazur P., 409, 484
Mecke R., 390, 396, 398
Meijering J. L., 252, 253
Merriman R. W., 192, 431
Meyer K. H., 380, 398
Michels A., 226, 478
Michels C., 226
Mieghem, J. van, 43
Miller A. R., 366, 368, 381, 382, 383
Miller E. L., 51, 108
Milner S. R., 419
Mochel J. M., 369
Montroll E. W., 152, 173
Moore W. A., 119
Morey G. W., 455, 464, 465
Mund W., 430, 431
Münster A., 479

Nernst W., 101, 122, 123, 136, 264, 313
Newitt D. M., 154
Newton R. F., 284
Niini A., 390
Nix F. G., 289, 480
Nowotny H., 481

Oblad A. G., 284
Ono S., 479
Onsager L., 294, 484, 486
Orlicek A. F., 481
Otto J., 148
Owen B. B., 282, 341, 342, 349, 418, 419, 420

Parks G. S., 82, 119, 126, 202
Parr R. G., 478
Peck H. M., 479
Penecloux A., 438
Penney M. F., 384
Perlman M. L., 140
Pfeiffer H., 248
Philippot R., 481
Pinkus A., 415
Pirotte J., 395
Pirsch J., 203
Planck M., 45, 56, 100, 298
Poincaré H., 56
Pollitzer F., 83
Pople J. A., 479, 482, 483
Porter A. W., 336
Posthumus K., 259
Pourbaix M. J. N., 128
Prigogine I., 64, 176, 178, 199, 200, 201, 248, 251, 260, 365, 368, 376, 390, 391, 393, 404, 407, 408, 409, 424, 429, 431, 438, 460, 465, 479, 482, 491, 493

Randall M., 79, 82, 105, 418
Raulier S., 178
Redlich O., 332, 432
Revequet L., 481
Rey M., 143
Rice O. K., 278
Ritz W., 491
Robinson R. A., 420
Rocard Y., 157
Rollefson G. K., 140
Rorivé-Bouté C. M., 128
Roozeboom H. W. B., 31, 185, 433, 456, 468
Rossini F. D., 478
Rowlinson J. S., 478, 479, 482
Rushbrooke G. S., 65, 145, 397, 480, 482
Rysselberghe, P. Van, 63, 87, 254, 416, 418, 419, 493

Sachs G. S., 119
Sack H., 390
Salsburg Z., 482
Sandholzer M., 119
Sarolea L., 401, 402
Saurel P., 445, 457, 458
Scatchard G., 352, 369, 374, 376
Schermans R., 415
Schneider W. G., 275, 480
Schottky W., 63, 260, 262, 288, 298
Schouls G., 275, 421, 430, 474
Schreinemakers F. A. H., 185, 248, 251, 465
Schultz V., 384
Schultze W., 481
Schutz P. W., 432
Scott R. L., 199, 203, 240, 374, 481
Scott R. P., 253
Seltz H., 269, 350
Shockley W., 289, 480
Simon F. E., 123, 165, 284, 288, 479
Slater J. C., 171
Sloof A., 259
Stegeman G., 119
Stein M. v., 481
Stevenson D., 175
Staveley L. A. K., 482
Staverman A. J., 306, 365, 384
Stewart G. W., 420
Stiehler R. D., 119
Stokes R. H., 420
Stockmayer W. H., 154
Stull D. R., 119
Sweitoslawski W., 335
Synge R. L. M., 314

Tamaru S., 52
Taylor H. S., 119, 121, 132, 173
Thacker C. M., 51, 108
Thomas S. B., 119
Thomson J., 227
Timmermans J., 202, 203, 231, 232, 233, 242, 248, 251, 252, 278, 279, 303, 304, 345, 351, 352, 353, 354, 356, 358, 360, 425, 480
Todd S. S., 119
Tompa H., 384, 483
Tourneaux C., 481
Trieschmann H. G., 299
Trappeniers N., 482
Treloar L. R. G., 382
Trouton F. T., 198

Tuomikoski P., 330, 332
Tupman W. I., 482
Turkevich J., 119, 121

Ubbelohde A. R., 479
Ulich H., 63, 75, 125, 143, 262, 298

Verschaffelt J. E., 259, 260
Voetter H., 481
Vogel R., 185, 196, 247, 248, 358, 360, 452

Waage P., 100, 120
Waals, J. D. van der, 227, 229, 232, 239, 479
Waals, J. H. van der, 368
Wade J., 192
Wagner C., 63, 248, 252, 262, 298
Wannier G., 294, 480
Washburn E. W., 483
Weinberger M. A., 480
Wentorf R. H., 177
Williams E. J., 292, 480
Wolf K. L., 299, 396
Wolff E., 380
Wood S. E., 369
Wyk, A. van der, 380
Wynne-Jones W. F. K., 397

Zawidski J. v., 324, 401
Zemanski M. W., 38
Zimm B., 384

Акимутин Н. М., 120

Базаров И. П., 56
Боголюбов Н. Н., 12
Буждан Я. М., 120

Вилим О., 328
Вревский М. С., 331, 432

Галеркин Б. Г., 491
Григорьев А. Т., 351

Дракин С. И., 420

Зельдович Я. Б., 203

Измайлов Н. А., 31

Казарновский Я. С., 332
Карапетьянц М. Х., 132, 173
Киреев В. А., 426
Колмогоров А. Н., 12
Коновалов Д. П., 269, 272
Кричевский И. Р., 161, 332
Курнаков Н. С., 185
Курош А. Г., 437, 441

Ландау Л. Д., 493
Левич В. Г., 65
Леонтович М. А., 56, 65
Лифшиц Е. М., 493

Мальцев А. И., 437, 441
Михайлов В. А., 34, 420

Пик И., 328

Рудаков Е. С., 299

Тарасов В. В., 174

Френкель Я. И., 174, 178, 203, 282, 286
Фрид В., 328

Хала Э., 328

Шахпаронов М. И., 482
Шредер И. Ф., 341

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

(Ссылки на главы и параграфы набраны полужирным шрифтом)

Авогадро число 65
— — численное значение 132
Адиабатическое возмущение 216
— — устойчивость по отношению к **216**
Азеотропия 192, **421—436**
— абсолютная 434
— в регулярном растворе 435
— ограниченная 434
— отрицательная 432
— положительная 432
Азеотропная дистилляция, скорость **474**
— линия 430
— точка 192
Азеотропное испарение, теплота **422**, 431
— отклонение 435
— превращение 422
— — равновесное 422
— — условия 421
Азеотропные системы 192, **421—436**
— состояния **421—436**
Азеотропы 192, 325, **421—436**
— образуемые этанолом 428 (табл. 28.1)
— условия существования **433**
Активности коэффициент **104**, 162, 310
— — аналитическая форма **326**
— — в ассоциированных растворах **390**, **401**
— — в двойном растворе, взаимосвязь между, **327**
— — в неидеальном растворе 323
— — в регулярном растворе 240, 374
— — в смеси реальных газов **162**
— — в состояниях однородного состава **424**
— — в тройных регулярных растворах 249
— — и избыточные термодинамические функции **361**
— — и осмотический коэффициент **310**
— — средний ионный **411**
— — — криоскопическое определение **417**
Активность **104**
— в смеси реальных газов **162**
Амага единица 150
Аномальная теплоемкость 288
Аномальное тепловое расширение 288
Ассоциативные комплексы 385
— — образование одного сорта 396
Ассоциация
— виды **395**
— в тройной системе **407**
— и расслаивание раствора на две фазы **404**, 406
— с образованием цепей **398**
Ассоциированного раствора модель, область применимости, **392**
Ассоциированные растворы **385—408**
— — идеальные 387
— — избыточная энтропия **402**
— — коэффициенты активности и избыточные термодинамические функции **401**
Атермальные растворы 305, 370, **373—384**
Банкрофта точка 434
Безвариантная система 181
— — безразличное состояние 440
Безразличная точка 354, 355
Безразличное состояние подсистемы **461**
— — — в одновариантной системе **462**
Безразличные состояния **192**, 193, 422, **437—474**
— — аналогия с одновариантными системами 466
— — в двухвариантных системах 422
— — в многовариантных системах **441**
— — в одновариантных и безвариантных системах **440**
— — неравновесные **472**
— — определение **439**
— — статические 446
Безразличных состояний линия 445
— — — достижимость **466**
— — — зависимость p от T вдоль 456
Бинодаль 232, 451
Бинодальная кривая 247
Биология 43
Бити и Кэллингерта критерий **330**
Ближний порядок 289
Бойля закон 129
Бойля температура 150, 155
Больцмана постоянная 65, 132
Больцмана формула для энтропии 65, 303

Брэгга-Вильямса модель 291, 296
Ван дер Ваальса уравнение **155**, 176, 230
Вант-Гоффа теорема **261**, 262
Вант-Гоффа уравнение 100, 140
— — для осмотического давления 316
Вариантность 180, **438**
Верхняя критическая температура растворения 233, см. также Критическая температура растворения
Вес молекулярный 28, см. также Молекулярный вес
Весовая доля 308
Взаимная растворимость
— — в твердом состоянии **242**
— — двух жидкостей, влияние третьего компонента **248**
Виды ассоциации **395**
Вириальные коэффициенты **150**, 478, см. также Второй вириальный коэффициент
Внутренняя энергия 44
— — идеального газа 130
— — конденсированных фаз 170
Возмущение
— адиабатическое, устойчивость по отношению к **216**
— двухстороннее 205
— — устойчивость по отношению к **214**
— одностороннее 205
— — устойчивость по отношению к **206**
Возникновение энтропии
— — в единицу времени (скорость) 484, 486
— — теорема Пригожина о минимуме скорости 485, 486, 487, 490
Возрастание энтропии 56, **60**
— — в однородных системах 59
— — принцип 54—**66**
— — статистическая интерпретация **64**
Вращение ограниченное 284
Время релаксации **281**
Второго рода переходы **281**—298
Второй вириальный коэффициент 150, 155
— — — и энергия взаимодействия 152
— — — связь с летучестью 160
— — — смеси 154
— — — таблица 151
Второй закон термодинамики **56**
Выбор системы сравнения **322**
Высшего порядка переходы **295**
Выход реакции максимальный **144**
Газовая постоянная 65, 130
— — численные значения 130
Газы идеальные, см. Идеальные газы
— межмолекулярные силы 151
— неидеальность, влияние на химическое равновесие **157**
— обратимая диссоциация 54
— реальные, см. Реальные газы
— темплоемкость 51
— — таблицы 51
Гексана разложение **119**
Гельмгольца свободная энергия 58
— — — конденсированных фаз 172
Генри закон 321
Геометрическая интерпретация условий устойчивости **229**, **235**
Гесса закон 53
Гетерогенные системы, **смещение равновесия в 264**
Гиббса-Гельмгольца уравнения **72**, **82**, 155
Гиббса Дюгема уравнения **89**, **310**, 322
Гиббса-Коновалова теоремы **269**, 272, 422
— — обобщение **447**
Гиббса правило фаз **179**—193
Гиббса свободная энергия 58
— — — избыточная 361
— — — смешения 302
Гиббса уравнение 85
Гиббса химический потенциал 84—**94**
Гидрат, точка плавления 456
Гильдебранда правило 199, 201
Глубина реакции 38
Гульдберга и Вааге закон действующих масс 100, 106, 120
— — — в растворах электролитов **413**
— — — в реальных газах 161
Давление осмотическое **314**, см. также Осмотическое давление
— парциальное 136, 320, **331**
— — и общее **311**
Давление, влияние на критическую температуру растворения, 234, **278**, 480
— — — растворимость **349**
— — — теплоемкость 166
— — — термодинамические функции конденсированных фаз **168**
— — — точку Кюри **294**
— — — точку плавления 196
— — — эвтектическую точку **346**
Давление пара **198**
— — идеальных растворов **319**
— — и свободный объем **199**
— — и энтропия испарения **198**
— — неидеальных растворов **322**
— — предельно разбавленных растворов **321**
— — растворов электролитов **413**
Давления изменение, скрытая теплота 48
— коэффициент 164
— модерация 256
Дальний порядок 289
Двойные растворы, см. Двойные системы
Двойные системы **182**
— — взаимосвязь между коэффициентами активности **327**
— — давление пара 184
— — двухфазные, безразличное состояние 442
— — диффузия в 222
— — критическая точка растворения 218
— — критические явления при испарении **230**
— — критические явления растворения **232**, 248
— — образование соединений 183
— — связь между условиями механиче-

ской устойчивости и условиями устойчивости по отношению к диффузии 237
— — устойчивость по отношению к диффузии **217**, 222
Двустороннее возмущение 205
— — устойчивость по отношению к **214**
Двухатомные молекулы, постоянные давления пара 135, 197
— — характеристические температуры 133
— — химические постоянные 135, 197
Двухвариантная система 180
— — безразличное состояние 442
Двухфазные двойные системы, безразличное состояние 442
Дебая функция 173
— — таблица 173
Дебая-Хюккеля предельный закон 418
Джоуль 45
Джоуля закон 129
Диполь-дипольное взаимодействие 369
Дисперсионные силы 365, 367
Диссоциация газов обратимая 54
Дистектическая точка 354; 355
Дифференциальная теплота смешения 364
Доля мольная 28, 308
Дюгема-Маргулеса уравнение 330, 331, 480—481
Дюгема теорема **179—193**, **189**, 295, **446**
— — приложение к осмотическим системам 317
Дюлонга и Пти правило 174
Жидкий гелий, аномалия 289
Жидкое состояние, область существования 203
Жидкости несмешивающиеся, кривые кипения и конденсации **338**
— смешивающиеся, кривые кипения и конденсации **335**
Жидкость **174—178**
— испарение 195
— перегретая 228
— решеточная модель 366
— теплоемкость 178
— термодинамические свойства **174**
— ячеечная модель 176, 479
Жуге критерий **437**
Жуге теоремы **466**
Зависимые переменные 27
Закон действующих масс 100, 106, 120
— — — в растворах электролитов **413**
— — — в реальных газах 161
— определенных соотношений 35
— понижения температуры замерзания **342**
— постоянства тепловых сумм 53
— точек кипения **333**
Закрытая система 34, 84
— — превращения в 42
— — смещение равновесия в **261**
Замкнутости условия **188**
Затвердевание тройной системы 186
Зоны несмешиваемости 242
Идеальная система сравнения 104
— смесь 95
Идеальные газы **129—147**
Идеальные разбавленные растворы 96, **305**, 321, 343
— — — давление пара 321
— — — статистическая интерпретация предельных законов **306**
Идеальные растворы 299, 300, 302, **305**, 341
— — ассоциированные 387
— — — область применимости модели **392**
— — давление пара 319
— — и растворимость 341
— — кривая кристаллизации 341
— — кривые кипения и конденсации 338
— — общее давление пара 320
— — осмотическое давление 315
— — основные свойства **302**
— — парциальные давления паров 320
— — растворимость соединений присоединения в **355**
Идеальные системы **95—108**, см. также Идеальные растворы
— — изменение объема при реакции 99
— — многофазные 100
— — однофазные
— — — сродство в **99**
— — — химическое равновесие в 100
— — определение 95
— —парциальные мольные величины **98**
— — смешанные кристаллы 350
— — сродство в **99**
— — стандартные термодинамические функции **102**
— — теплота реакции 98
— — термодинамические функции, таблица 103
— — устойчивость по отношению к диффузии 224
— — химические потенциалы 96
— — химическое равновесие **100**
Идеальный ассоциированный раствор 387
— — — модель, область применимости **392**
Идеальный газ **129—147**
— — внутренняя энергия 130
— — свободная энергия 131
— — теплоемкость **131**
— — термодинамические функции **130**
— — уравнение состояния 129
— — химический потенциал 131
— — энтропия 130
Идеальных газов смесь **136**
— — — парциальные мольные величины **146**
— — — сродство в **138**
— — — химические потенциалы **138**
Избыточная внутренняя энергия 361, 362
— свободная энергия Гиббса 361
— сжимаемость 361, 362
— теплоемкость 361, 362
— энтальпия 361, 362
— энтропия 361
— — в ассоциированных растворах 402
— — в растворах углеводородов **384**
Избыточные термодинамические функции **361—372**
— — — в области критической температуры растворения **371**

— — — и коэффициенты активности 361
— — — и коэффициенты активности в ассоциированных растворах 401
— — — и межмолекулярные силы 376
Избыточный объем 361, 362, 377
Изолированная система 57
Изомеризации реакция 286
Изотерма чистого вещества 226
Изотермическая кривая равновесия жидкость—пар 337
Индукционный эффект 365
Инконгруэнтное плавление 358, 360
Интегральная теплота смешения 363
Интенсивные переменные 29
— — независимые 180
Ионизации степень 37, 413
Ионная сила 415
Ионный коэффициент активности средний 411, 417
Ион, химический потенциал 409
Испарение
— азеотропное 422, 431
— двойных смесей, критические явления 230
— жидкости 195
— ретроградное 231
— скрытая теплота 194
— теплота 195
— чистого вещества, метастабильное, стабильное и устойчивое состояния 227—228
— энтропия 198
Истинное равновесие 61
Калорические коэффициенты 45, 47
— — соотношения между 49
Калория 44
Квазикристаллическая решетка 366, 381
Килограмметр 45
Кирхгофа уравнения 50, 68, 142, 340
Классификация отклонений от идеальности 370
Клаузиуса-Клапейрона уравнение 194, 271, 294, 431, 460
Клаузиуса уравнения 50
Компонент 28
— независимый 180
c-Компонентная система
— — устойчивость по отношению к диффузии 221
— — химические реакции в 34
Конгруэнтное плавление 358, 359
Конденсация ретроградная 231
Конденсированная фаза 164—178
— — внутренняя энергия 169, 170
— — межмолекулярные силы 364
— — свободная энергия Гельмгольца 172
— — термодинамические функции, влияние температуры и давления 168
— — термодинамические функции, влияние температуры и объема 170
— — уравнение состояния 166
— — химический потенциал 169
— — энтальпия 169
— — энтропия 169, 172
Константа равновесия 100, 107
— — влияние температуры 140
— — и химические постоянные 143
— — расчет по теплотам образования и энтропиям 142
Конфигурационная расширяемость 286
— сжимаемость 286
— теплоемкость 283, 284, 288
— — пример расчета 286
Конфигурационная энергия 366
Конфигурационные эффекты механические 285
Конформальная теория растворов 482—483
Концентрация
— молярная 28, 309
— способы выражения 308
Концентрированные растворы электролитов 420
Кооперативные явления 288, 290, 480
Координата реакции 35, 477, см. также Степень полноты реакции
Коэффициент активности, см. Активности коэффициент
— вириальный, см. Вириальные коэффициенты
— калорический, см. Калорические коэффициенты
— осмотический, см. Осмотический коэффициент
— распределения, см. Распределения коэффициент
— расширяемости, см. Расширяемость
— сжимаемости, см. Сжимаемость
— стехиометрический 35
Кривая замерзания (кристаллизации) 340, 342
— — идеального раствора 341
— кипения (испарения) 184, 335
— конденсации 184, 335
— — в идеальной системе 338
— критическая 231, 248
— — растворения 233
— сосуществования 241, 247
— — знак угла наклона 273
Кривые кипения и конденсации в идеальной системе 338
— охлаждения 184
— плавления 182
— — при образовании твердых растворов 185
— равновесия жидкость — пар при постоянном давлении 335, 339
Криоскопическая постоянная 343
— — таблица 343
Криоскопическое определение молекулярного веса 343
— — средних ионных коэффициентов активности 417
Кристаллы смешанные 242, 350—360
— — в идеальных системах 350
— — переход к системам с соединениями присоединения и эвтектическими точками 352
— — состояние однородного состава 429
Критерий эволюционный 484, 485, 488
— — в нелинейной области 490
Критическая кривая 231, 248
— — растворения 233
Критическая температура 227, 241
— — растворения верхняя 233

— — — влияние давления 234, 278
— — — избыточные термодинамические функции в области 371
— — — нижняя 233
— — —условия наличия верхней и нижней 275
Критическая точка 227, 248, 477
— — растворения 218, 233, 247
— — —в двойных системах 218
Критические явления и устойчивость 226—253
— — — по отношению к диффузии 234
— — при испарении двойных смесей 230
— — растворения в двойных смесях 232, 248
— — — влияние третьего компонента 248
— — растворения в тройных системах 243, 248
Критический состав 241
Кюри температура 288, 293
Кюри точка 217, 288, 296
— — влияние давления 294
Лангранжа метод неопределенных множителей 145
Лека правило 434
Летучесть 159
— в смеси реальных газов 160
— реального газа 159
— связь со вторым вириальным коэффициентом 160
Ле Шателье-Брауна принцип 254
— — область применимости 260
Ле Шателье принцип 100
Ле Шателье теорема 261, 262
Либрация 284
Линейные многоатомные молекулы, химические постоянные 135
Линия азеотропная 430
— безразличных состояний 445
— — — достижимость 466
— — — изменение p с T вдоль 456
— однородного состава 430
— — — в регулярных растворах 432
— равновесия 261
— эвтектическая 346
Литр-атмосфера 45
Ложное равновесие 61
Локальный потенциал 491, 492
Лондона дисперсионные силы 365, 367
Льюиса правило 161
Лямбда-точка 288
Майера уравнение 50, 74
Максвелла теорема 226, 230
Максимальный выход реакции 144
Масса, сохранение 36, 43
Материнская система 460
Межмолекулярные силы 478
— — в газе 151
— — в конденсированной фазе 364
— — и избыточные термодинамические функции 376
Мембрана полупроницаемая 314
Метастабильная фаза 207
Метастабильное состояние при испарении чистого вещества 227—228
Метеорология 43
Механическая работа 45
Механическая устойчивость высшего порядка, условия 212
— — условия 208, 211
— — — взаимосвязь с условиями устойчивости по отношению к диффузии 237
Механические конфигурационные эффекты 285
Механических переменных модерация 255
Многоатомные линейные молекулы, химические постоянные 135
— нелинейные молекулы, химические постоянные 136
Многовариантные системы, безразличное состояние 441, 466
Многофазная система 32, 40, 92, 443, 444
— — идеальная 100
— — условия равновесия 94
Множественная точка 212
Модель жидкости решеточная 366
Модерация 254—260
— давления 256
— механических переменных 255
— объема 256
— состава 257
— теоремы 254—260
Молекулярный вес 28, 481
— — криоскопический метод определения 343
— — полимеров, определение 318
— — эбуллиоскопический метод определения 334
Мольная доля 28, 309
Мольный объем парциальный 30, см. также Парциальный мольный объем
— — средний 33
Моляльность 309
Молярная концентрация 28, 308
Молярные коэффициенты 35
Мономолекула 385
Мори и Шрейнемакерса теорема совпадения 465
Насыщения кривая 227, 232
Насыщенного пара плотность 297
Независимые интенсивные переменные 180
— компоненты 180
— переменные 27
— — выбор 190
— реакции 38, 437
Неидеальная система 96, см. также Неидеальные растворы
— — термодинамические функции 107
Не идеальные растворы 299
— — выбор системы сравнения 322
— — давление пара 322
— — коэффициенты активности 323
— — растворимость соединений присоединения в 357
Некомпенсированная теплота 56
Нелинейные многоатомные молекулы, химические постоянные 136
Необратимые явления 54, 484—493
Неравновесная термодинамика 484—493
Неравновесное безразличное состояние 472