

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ВЫСШЕЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ
“УКРАИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ”

КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ

ДЛЯ ИНОСТРАННЫХ СТУДЕНТОВ-БАКАЛАВРОВ
СПЕЦИАЛЬНОСТИ 161

«ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ И ИНЖЕНЕРИЯ».

ДИСЦИПЛИНА «ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ».

РАЗДЕЛЫ «ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА»,
«ХИМИЧЕСКИЕ И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ»

ЧАСТЬ 1

Утверждено на заседании
кафедры физической химии.
Протокол № 9 от 15.03.16

Дніпро ГВУЗ УГХТУ 2016

Конспект лекций для иностранных студентов-бакалавров специальности 161 «Химическая технология и инженерия». Дисциплина «Физическая химия». Разделы «Химическая термодинамика», «Химические и фазовые равновесия». Часть 1. / Сост.: Д.В. Гиренко, Д.А. Сухомлин. – Днепро: ГВУЗ УГХТУ, 2016. – 120 с.

Составители: Д.В. Гиренко, канд. хим. наук
Д.А. Сухомлин, канд. хим. наук

Ответственный за выпуск А.Б. Величенко, д-р хим. наук

Учебное издание
Конспект лекций
для иностранных студентов-бакалавров
специальности 161 «Химические технологии и инженерия».
Дисциплина «Физическая химия». Разделы «Химическая термодинамика»,
«Химические и фазовые равновесия».
Часть 1

Составители: ГИРЕНКО Дмитрий Вадимович
СУХОМЛИН Дмитрий Андреевич

Редактор Л.М. Тонкошкур
Компьютерная верстка Т.М. Кижло

Подписано к печати 11.11.16. Формат 60×84/16. Бумага ксерокс. Печать ризограф.
Усл.-печ. лист. 5,45. Учетно-изд. лист. 5,51. Тираж 100 экз. Зак. № 150.
Свидетельство ДК № 5026 от 16.12.2015.

ГВУЗ УГХТУ, 49005, г. Днепр-5, просп. Гагарина, 8.

Редакционно-издательский отдел

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА.....	7
1.1. Основные понятия химической термодинамики.	10
1.2. Внутренняя энергия, теплота, работа.....	11
1.3. Температура. Нулевое начало термодинамики.	14
1.4. Первое начало термодинамики.	17
1.5. Теплоемкость	20
1.6. Термохимия.....	24
1.7. Второе начало термодинамики.	30
1.8. Состояние равновесия. Обратимые и необратимые процессы.....	38
1.9. Третье начало термодинамики. Постулат Планка.....	41
1.10. Расчет изменения энтропии различных процессов.	42
1.11. Термодинамические функции.	44
1.12. Химический потенциал.....	50
2. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ.....	54
2.1. Способы выражения констант равновесия.....	56
2.2. Уравнение изотермы Вант-Гоффа.....	58
2.3. Уравнение изобары Вант-Гоффа. Влияние температуры на состояние равновесия химической реакции.	61
2.4. Влияние давления на состояние равновесия химической реакции.	63
2.5. Влияние присутствия инертных газов на состояние равновесия химической реакции.....	64
2.6. Принцип Ле Шателье-Брауна.....	64
2.7. Гетерогенные химические равновесия.....	66
3. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ.....	67
3.1. Диаграммы состояния однокомпонентной системы.....	70
3.2. Особенности процессов кипения, возгонки и плавления.	71
3.3. Диаграмма состояния воды.	75
3.4. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса.	78
3.5. Термический анализ.....	81
3.6. Энантиотропные и монокотропные превращения.....	84
4. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ 2-х КОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ	88
4.1. Основы анализа диаграмм состояния двухкомпонентных систем.....	88
4.2. Диаграммы плавкости 2-х компонентных систем	92
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА.....	120

ВВЕДЕНИЕ

Физическая химия – это наука, изучающая влияние различных факторов на свойства веществ и закономерности физико-химических превращений.

Физическая химия — наука о закономерностях химических процессов и физических явлений. Главной задачей физической химии является изучение и объяснение основных закономерностей, определяющих направленность химических процессов, скорость их протекания, влияние среды, примесей, излучения, условия получения максимального выхода полезного продукта. Изучение физической химии дает возможность понять законы химии, а также предсказывать химические явления и управлять ими. Современная физическая химия служит теоретическим обоснованием химической технологии, позволяет решить задачи эффективного управления производством, интенсификации и автоматизации производственных процессов. Например, важнейшие производственные процессы в химической технологии, такие как синтез и окисление аммиака, контактное получение серной кислоты, получение этанола из природного газа, крекинг нефти и многие другие, основаны на результатах физико-химического исследования реакций, лежащих в основе этих процессов. Без знания физической химии невозможно решить проблему создания веществ с заданными свойствами, разработать новые источники тока и многие другие вопросы эффективного производства.

Физическая химия состоит из нескольких основных разделов:

1. Химическая термодинамика;
2. Химические равновесия;
3. Фазовые равновесия в одно- и многокомпонентных системах, растворы;
4. Электрохимия;
5. Химическая кинетика;
6. Поверхностные явления и адсорбция.

КРАТКИЙ ИСТОРИЧЕСКИЙ ОЧЕРК СТАНОВЛЕНИЯ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Название и определение содержания физической химии впервые дано М.В. Ломоносовым (1752): «Физическая химия это наука, которая должна на основании положений и опытов физических объяснить причину того, что происходит через химические операции в сложных телах».

Важнейшие теоретические и экспериментальные исследования Ломоносова привели его к открытиям, которые и сейчас не потеряли своего значения.

М.В. Ломоносов близко подошел к правильному определению принципа сохранения материи и движения, кинетической природе теплоты, а также отметил невозможность самопроизвольного перехода теплоты от более холодного тела к более тепловому, что является в настоящее время одной из

формулировок второго начала термодинамики. В течение последующего столетия проводились исследования, на основе которых было сделано много важных открытий и обобщений. К.В. Шееле в Швеции (1773) и Фонтана во Франции (1777) открыли адсорбцию газов; Т.Е. Ловиц в России (1785) открыл адсорбцию из растворов. А.Л. Лавуазье и П.С. Лаплас во Франции (1779–1784) изучали теплостойкости веществ и тепловые эффекты реакций. В начале XIX в. Г. Дэви в Англии и Л.Ж. Тенаром во Франции были открыты каталитические реакции, а Й.Я. Берцелиус в Швеции (1835) развил далее представления о катализе.

Основы электрохимии были заложены исследованиями по гальваническим элементам, электролизу и переносу тока в электролитах. Л. Гальвани и А. Вольта в Италии создали в 1799 г. гальванический элемент. В.В. Петров в России (1802) открыл явление электрической дуги. Т. Гротгус в России в (1805) заложил основы теории электролиза. В 1800 г. Г. Дэви выдвинул электрохимическую теорию взаимодействия веществ: он широко применил электролиз для химических исследований. М. Фарадей, ученик Дэви, в 1833–1834 гг. сформулировал количественные законы электролиза. Б.С. Якоби в России, решая вопросы практического использования процесса электролиза, открыл в 1836 г. гальванопластику.

В первой половине XIX в. благодаря трудам Д. Дальтона в Англии (1801–1803), Ж. Л. Гей-Люссака во Франции (1802) и А. Авогадро в Италии (1811), открывших важнейшие законы газообразного состояния, получили широкое развитие атомистические представления. К этому же периоду относятся работы Г. И. Гесса (1802–1856) по термохимии.

К. Гульдберг и П. Вааге в Норвегии (1864–1867), Дж.У. Гиббс в США (1873–1878) развили термодинамическое учение о химическом равновесии, а А.Л. Ле-Шателье во Франции (1884) открыл общий принцип смещения равновесия при изменении внешних условий. В работах голландского химика Я.Х. Вант-Гоффа получила развитие термодинамическая теория химического равновесия. Он же разработал количественную теорию разбавленных растворов (1885–1889). Перенос электричества в растворах исследовали в Германии И.В. Гитторф и Ф.В.Г. Кольрауш. Шведский ученый С.А. Аррениус развил в 1883–1887 гг. теорию электролитической диссоциации. Глубокий след в развитии физической химии оставил А.М. Бутлеров, создавший теорию строения органических соединений.

Великий русский химик Д.И. Менделеев (1834–1907) открыл существование критической температуры (1860), вывел общее уравнение состояния газов, (1874) и разработал химическую теорию растворов (1887). Д.П. Коновалов (1889), ученик Менделеева, является одним из основоположников теории растворов.

В конце XIX в. был сделан ряд крупных открытий в области учения о строении вещества, которые доказали сложность строения атома и сыграли огромную роль в развитии физической химии. К ним относятся открытия электрона Ж. Б. Перреном (1895) и Дж. Томсоном (1897), квантовой природы света Р. Планком (1900), существования светового давления П.Н. Лебедевым

(1899), изучение (начиная с 1898 г.) явлений радиоактивности П. Кюри и М. Склодовской-Кюри.

Преподавание в России физической химии как самостоятельной науки ввел проф. Н.Н. Бекетов в 1860 г. в Харьковском университете.

К началу XX в. физическая химия определялась как наука, изучающая строение вещества, химическую термодинамику, включая термохимию и учение о равновесии, растворы, химическую кинетику и электрохимию. Были применены новые теоретические методы и на первый план выступили исследования строения атомов, молекул и кристаллов.

Наиболее бурно в XX столетии развивалось учение о строении вещества, в особенности о строении атомов и молекул. Крупным достижением в этой области была ядерная теория атома, предложенная Э. Резерфордом (1911) и получившая развитие в первой количественной теории атома водорода, разработанной датским физиком Н. Бором (1913).

Исследование природы химической связи и строения молекул развивалось параллельно с изучением строения атома. К началу 20-х годов текущего столетия В. Коссель и Г.Н. Льюис разработали основы электронной теории химической связи. В.Г. Гайтлером и Ф. Лондоном (1927) была развита квантово-механическая теория химической связи.

Крупнейшие открытия физики в области строения атома, теоретические методы квантовой механики и статистической физики, новые экспериментальные методы: рентгеновский анализ, спектроскопия, масспектроскопия, магнитные методы, метод меченых атомов и др. позволили физико-химикам добиться больших успехов в изучении строения молекул, кристаллов и в познании природы химической связи.

Большое развитие получило учение о скоростях химических реакций, т. е. химическая кинетика, связываемая теперь конкретно с исследованиями строения молекул и прочности связей между атомами в молекуле. Возникли и успешно развиваются новые разделы физической химии: магнетохимия, радиационная химия, физическая химия высокополимеров, физическая химия силикатов, газовая электрохимия и др.

Как и другие науки, физическая химия и отдельные ее разделы возникали или начинали развиваться особенно успешно в те периоды, когда та или иная практическая потребность вызывала необходимость быстрого развития какой-либо отрасли промышленности, а для этого развития требовалась прочная теоретическая основа. Физической химии принадлежит ведущая роль при решении многочисленных проблем, стоящих перед химической наукой и практикой, например, фундаментальные исследования Н.С. Курнакова по физико-химическому анализу, работы в области электрохимии А.Н. Фрумкина, создание теории цепных реакций Н.Н. Семеновым, разработка теории гетерогенного катализа А.А. Баландиным. В настоящее время физическая химия – самостоятельная дисциплина со своими методами исследования и является теоретической базой прикладных химико-технологических дисциплин.

1. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Термодина́мика (греч.: θερμη — «тепло», δύναμις — «сила») — раздел физической химии, изучающий взаимные превращения различных форм и видов энергии, состояния равновесия, а также возможность протекания самопроизвольных процессов.

Химическая термодинамика изучает превращения различных видов энергии происходящих при протекании химических реакций.

Термодинамика базируется на нескольких законах (началах), из которых все остальные положения этой науки можно получить путем логических рассуждений. Законы термодинамики были раскрыты и затем сформулированы в результате обобщения человеческого опыта.

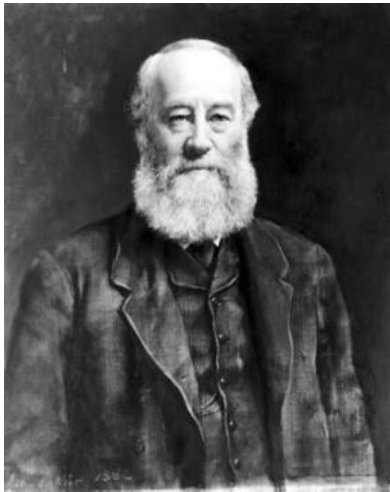
Термодинамика, как наука возникла в XIX веке. У истоков молодой науки стояли такие выдающиеся ученые как Никола Леонард Сад Карно, Джеймс Прескотт Джоуль, Уильям Томсон (лорд Кельвин) и Рудольф Готлиб (Клаузиус).

Николя Леона́р Садí Карно́ (1796 — 1832) — французский физик и математик. Сын известного политического деятеля и математика Лазара Карно и дядя названного в его честь Сади Карно, в 1887—1894 годах президента Франции.

Сади Карно получил хорошее домашнее образование. В 1812 году блестяще закончил лицей Карла Великого и поступил в Политехническую школу — лучшее на тот момент учебное заведение Франции. В 1814 году он её закончил шестым по успеваемости и был направлен в Инженерную школу в городе Мец, после завершения которой в 1816 году был распределён в инженерный полк, где провёл несколько лет. В 1819 году выиграл конкурс на замещение вакансии в Главном штабе корпуса в Париже и перебрался туда. В Париже Карно продолжил обучение. Посещал лекции в Сорбонне, Коллеж де Франс, Консерватории Искусств и Ремёсел. Там он познакомился с химиком Никола Клеманом, занимавшимся изучением газов. Общение с ним вызвало интерес у Карно к изучению паровых машин. И в 1824 году вышла первая и единственная работа Сади Карно — «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу» (*Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*). Эта работа считается основополагающей в термодинамике. В ней был произведён анализ существовавших в то время паровых машин, и были выведены условия, при которых КПД достигает максимального значения (в паровых машинах того времени КПД не превышал 2 %). Помимо этого там же были введены основные понятия термодинамики: идеальная тепловая машина (см. тепловая машина), идеальный цикл (см. цикл Карно), обратимость и необратимость термодинамических процессов.

В 1828 году Карно оставил военную службу. Несмотря на то, что 1830 году произошла очередная французская революция, он продолжал много работать. Умер Карно в 1832 году в возрасте 36 лет от холеры.



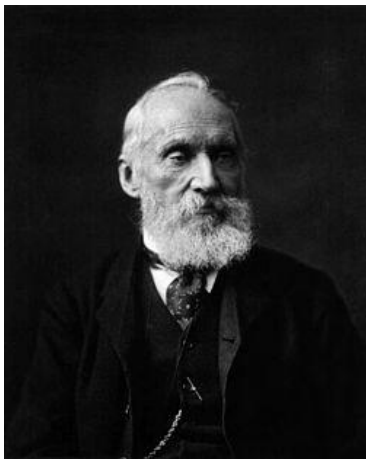


Джеймс Прэскотт Джо́уль (1818-1889) английский физик, внесший значительный вклад в становление термодинамики. Родился в семье зажиточного владельца пивоваренного завода в Солфорде близ Манчестера, получил домашнее образование, притом в течение нескольких лет его учителем по элементарной математике, началам химии и физики был Дальтон.

Опытным путём обосновал закон сохранения энергии, установил закон, определяющий тепловое действие электрического тока, вычислил скорость движения молекул газа и зависимость её от температуры. Теоретически изучал природу тепла и экспериментально установил её связь с механической работой, что в результате привело к концепции всеобщего сохранения энергии, и обеспечило формулировку первого закона термодинамики. Совместно с Томсоном (Кельвином) работал над созданием абсолютной шкалы температуры, описал явление магнитострикции, открыл связь между током, текущим через проводник с определённым сопротивлением и выделяющимся при этом количеством теплоты (закон Джоуля — Ленца). Внёс значительный вклад в технику физического эксперимента, усовершенствовал конструкции многих измерительных приборов.

Результаты экспериментов опубликовал статье «О тепловом эффекте магнитоэлектричества и механическом значении тепла» (1843). В 1844 году сформулировал первый вариант закона теплоёмкости сложных кристаллических тел, известный как закон Джоуля – Коппа, а 1864 году дал его точную формулировку и окончательное экспериментальное подтверждение).

Опытным путем в 1844 году измеряет тепловыделение при продавливании жидкости через узкие трубки, теплоту при сжатии газа (1845), позже сравнивает затраты на вращение мешалки в жидкости с образовавшейся в результате трения теплотой (1847).



Уильям Тóмсон, лорд Кéльвин (1824-1907). Родился в Белфасте (Ирландия) в семье известного математика. Окончив колледж в Глазго (Шотландия), поступил в Кембриджский университет, по окончании которого отправился в Париж для стажировки в лаборатории французского физика-экспериментатора А. Реньо.

В 1846 г. Томсон занял кафедру естествознания в Университете Глазго. Он заведовал кафедрой физики в течение 53 лет, в последние годы жизни занимал пост президента университета. В круг интересов учёного входили термодинамика, гидродинамика, электромагнетизм, теория упругости, теплота, математика, техника. Ещё студентом он опубликовал несколько статей по применению рядов Фурье к различным разделам физики; разработал метод «зеркальных изображений» для решения задач электростатики (1846 г.).

Познакомившись с теоремой Карно, Томсон высказал идею абсолютной термодинамической шкалы (1848 г.). Он сформулировал второе начало термодинамики (1851 г.); заложил основы теории электромагнитных колебаний и в 1853 г. вывел зависимость периода собственных колебаний контура от его ёмкости и индуктивности (формула Томсона). В 1856 г. учёный открыл третий термодинамический эффект (эффект Томсона).

Томсон внёс большой вклад в развитие практического применения науки: он был главным научным консультантом при прокладке первых трансатлантических кабелей, сконструировал ряд электрометрических и навигационных приборов. Известны исследования Томсона по

теплопроводности, работы по теории приливов, распространению волн по поверхности, по теории вихревого движения. В 1892 г. учёному был пожалован титул лорда Кельвина. В 1896 г. избран почётным членом Петербургской академии наук.

Рудольф Юлиус Эммануэль Клаузиус (имя при рожд. — Рудольф Готтлиб); 1822-1888 — немецкий физик, механик и математик.

Университетское образование Клаузиус получил в Берлине. Первая работа Клаузиуса по механической теории тепла была опубликована в 1850 году. В этом же году в сентябре он получил приглашение на должность профессора в Берлинскую Королевскую артиллерийскую инженерную школу. С 1855 года — занимал кафедру математической физики в Швейцарской Политехнической школе, тогда же получил назначение в университет Цюриха. В 1867 году он принял приглашение на должность профессора в Вюрцбургском университете, а с 1869 года был профессором в Бонне.



Славу Клаузиусу создали его работы по теоретической термодинамике, до него бывшей в младенческом периоде развития; лишь благодаря трудам Клаузиуса, одновременно с работами Джоуля, Гельмгольца и Ренкина, термодинамика получила окончательную разработку.

В работе «О движущей силе теплоты и о законах, которые можно отсюда получить для теории теплоты», опубликованной в 1850 г., Клаузиус сформулировал утверждение, которое позднее назвал *тепловой аксиомой*: «Теплота сама собой не может переходить от тела холодного к телу горячему». Тепловая аксиома Клаузиуса стала первой формулировкой второго начала термодинамики, ныне известной сейчас как *формулировка Клаузиуса*. В ряде последующих работ по механической теории тепла Клаузиус уточнил свою формулировку второго начала и доказал несколько новых теорем, носящих теперь его имя.

В 1865 г. появилась работа «О различных удобных для применения формах второго начала математической теории теплоты», в которой Клаузиус ввёл понятие важнейшее для термодинамики энтропии.

Благодаря ясности изложения Клаузиуса механическая теория тепла в самом начале своего развития стала применяться и к объяснению явлений из совершенно другой области научного знания. Так, в 1867 г. устанавливается аналогия между испарением и разложением химических соединений.

1.1. Основные понятия химической термодинамики

Термодинамическая система

Термодинамическая система – это часть пространства (материального мира), отделенная от окружающей среды воображаемыми или физическими границами, которая подвергнута изучению или рассмотрению.

(Достаточно часто в термодинамике применяется понятие Вселенная, как синоним Окружающая среда)

Система открытая – система, которая может обмениваться с окружающей средой как веществом так и энергией. Примером подобной системы может служить открытый стакан с водой.

Система закрытая – система, которая не может обмениваться веществом с окружающей средой, но может обмениваться энергией, например, запаянная ампула с веществом.

Система изолированная – система, которая не может обмениваться с окружающей средой ни веществом, ни энергией. Пример: закрытый термос. Изолированная система всегда изохорная $V = \text{const}$.

Термодинамические системы могут быть гомогенными или гетерогенными.

Гомогенная система – между отдельными частями нет поверхности раздела.

Гетерогенная (многофазная) система – между частями системы есть поверхность (граница) раздела.

Фаза – гомогенная (однородная) часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела и характеризующаяся одинаковыми во всех точках физическими и химическими свойствами.

Примером однокомпонентной многофазной системы может служить стакан с водой, в котором находится кусочек льда (три фазы- газообразная, твёрдая, жидкая). В качестве примера однофазной двухкомпонентной системы можно привести раствор глюкозы в воде.

Термодинамические параметры

Макроскопические термодинамические параметры – это термодинамические величины, характеризующие состояние системы.

Термодинамические параметры делятся на **экстенсивные** и **интенсивные**.

Экстенсивные (факторы экстенсивности) – это термодинамические параметры, величина которых зависит от количества вещества системы (например, масса, объём, энергия). Экстенсивные параметры обладают свойством **аддитивности** (их значения суммируются).

Интенсивные параметры (факторы интенсивности) – это термодинамические параметры, величина которых **не зависит** от массы (например, температура и давление). Можно одновременно увеличить массу и объем системы в любое число раз, при этом температура и давление останутся постоянными.

Большинство удельных величин, которые отнесены, например, к единице массы или объема также являются интенсивными (концентрация, плотность, теплоемкость).

Энергия.

Впервые термин *энергия* был использован в 1807 году Томасом Юнгом взамен понятия *живая сила*. Уильям Томсон (лорд Кельвин) впервые использовал термин «*кинетическая энергия*» не позже 1851 года, а в 1853 году Уильям Ренкин впервые ввёл понятие «*потенциальная энергия*».

☞ **Эне́ргия** (др.-греч. ἐνέρῡεια — действие, деятельность, сила, мощь) — **физическая величина, являющаяся единой мерой (эквивалентом) различных форм движения и взаимодействия материи, мерой перехода движения материи из одних форм в другие.**

☞ **Эне́ргия – это способность совершать работу.**

Единица измерения энергии калория (Кал) и в системе СИ – джоуль (Дж).

$$1 \text{ Кал} = 4,18 \text{ Дж.}$$

1.2. Внутренняя энергия, теплота, работа

Внутренняя энергия системы – это полный запас энергии системы за исключением потенциальной энергии положения и кинетической энергии движения системы как целого.

Составляющие внутренней энергии системы:

- кинетическая энергия поступательного, вращательного и колебательного движения молекул;
- потенциальная энергия взаимодействия атомов и молекул;
- внутриатомная и внутриядерная энергии.

Внутренняя энергия является функцией состояния системы. Функцией *состояния* называется такая переменная характеристика системы, которая не зависит от пути протекания процесса, а зависит только от начального и конечного состояния системы. Перед функцией состояния всегда ставится знак полного дифференциала.

На сегодняшний день полный запас внутренней энергии системы не может быть рассчитан или измерен. Однако можно рассчитать и измерить ее изменение ($\Delta U = U_2 - U_1$).

Теплота (Q) – способ передачи энергии путем неупорядоченного движения частиц.

Работа (W) – это способ передачи энергии путем упорядоченного движения частиц.

Таким образом, теплота и работа – это два способа передачи энергии.

Вне передачи энергии не существует ни теплоты и ни работы. Некорректно утверждать, что система обладает запасом теплоты и работы – система обладает запасом энергии.

В ходе передачи энергии в виде тепла одна система усваивает неупорядоченность движения частиц другой. Передача тепла происходит до наступления теплового равновесия. При этом выравнивается средняя кинетическая энергия движения частиц, а, следовательно, выравнивается температура взаимодействующих систем (рис. 1.1-1.2).

Неупорядоченное движение частиц называется также тепловым, хаотическим или броуновским. (Про природу теплового движения частиц читайте в разделе «Температура»).

Теплота и работа не являются функциями состояния системы.

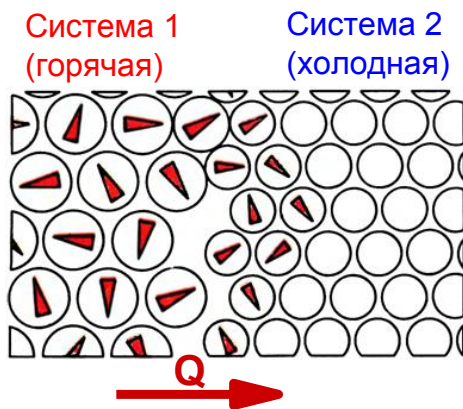


Рис. 1.1. При контакте Система 2 **усваивает** неупорядоченность движения частиц Системы 1. Происходит передача энергии в форме **тепла** от Системы 1 к Системе 2

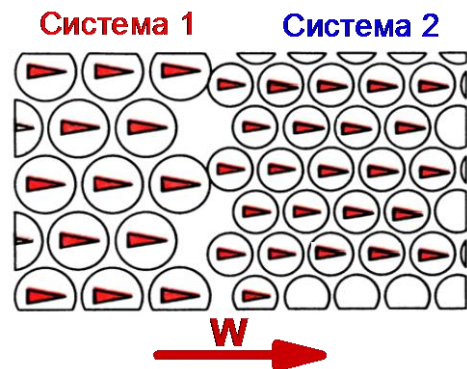


Рис. 1.2. Система 2 **усваивает** упорядоченность (когерентность) движения частиц Системы 1. Система 1 совершает **работу** над Системой 2

Внутренняя энергия является *функцией состояния*. Теплота и работа являются *функциями пути*. Если система переходит из **состояния I** в **состояние II** (рис. 1.3), то изменение внутренней энергии определяется только начальным и конечным состояниями, а работа и теплота могут быть любыми, в зависимости от того, по какому пути в пространстве протекает процесс.

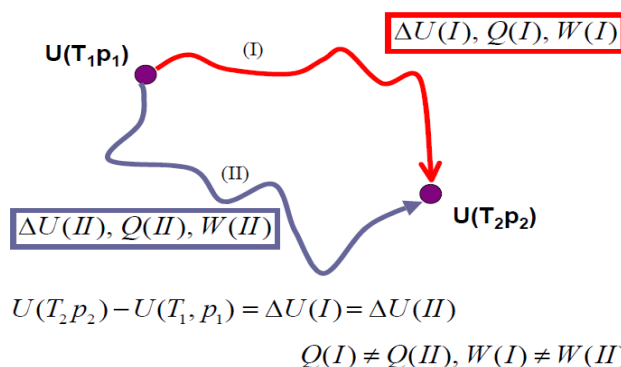


Рис. 1.3. Переход термодинамической системы из состояния 1 в состояние 2

Величины ΔU , Q и W могут иметь как положительные, так и отрицательные значения.

- В термодинамике положительным считается такое изменение энергии, когда в результате протекания процесса внутренняя энергия в системе увеличивается (Термодинамическое правило знаков.)
- Теплота, полученная системой, считается положительной величиной, а отданная системой во внешнюю среду – отрицательной.
- Так как в механике принята обратная система знаков, то работа расширения, совершаемая системой над внешней средой, считается положительной, а совершаемая над системой — отрицательной.

Различают различные виды работы: как работу расширения (PdV), так и другие виды полезной работы: работу совершаемую против электрических или магнитных сил, работу по созданию поверхности и т. п.

Типы работы	Выражения для δW
Работа расширения или сжатия системы (работа расширения газа)	$\delta W = p \, dV$
Электрохимическая работа прохождения заряда z через ячейку с электрическим потенциалом E	$\delta W = -E \, dz$
Работа создания поверхности s в системе с поверхностным натяжением σ	$\delta W = \sigma \, dS$
Работа поднятия системы массой m на высоту h в гравитационном поле с ускорением свободного падения g	$\delta W = mg \, dh$
Работа растяжения или сжатия на длину l пружины или эластичного материала с коэффициентом упругости k	$\delta W = k \, dl$
Магнитная работа, произведенная над веществом с магнитной поляризацией M в магнитном поле напряженностью H	$\delta W = H \, dM$
Электрическая работа, произведенная над веществом с электрической поляризацией P в электрическом поле напряженностью E_0	$\delta W = -\epsilon \, E dP$

1.3. Температура. Нулевое начало термодинамики

Важным этапом в развитии учения о тепловых явлениях было выявление различия между понятиями «количество теплоты» и «температура». Первым, кто четко сформулировал мысль о необходимости их различения, был шотландский ученый Дж. Блэк.

Температура – это мера термодинамического (теплового) равновесия макроскопической системы.

Температура является интенсивной величиной, не зависящей от массы системы, т.е. температура не обладает свойством аддитивности.

Температура является чисто статистическим понятием. Говорить о температуре, например, одной молекулы не корректно.

«...мерилом температуры является не само движение, а хаотичность этого движения. Хаотичность состояния тела определяет его температурное состояние, и эта идея (которая впервые была разработана Больцманом), что определённое температурное состояние тела вовсе не определяется энергией движения, но хаотичностью этого движения, и является тем новым понятием в описании температурных явлений, которым мы должны пользоваться...» П.Л. Капица

Таким образом, температура отражает кинетическую энергию неупорядоченного (хаотического) движения частиц (атомов и молекул), из которых состоит данная термодинамическая система.

В 1827г. английский ботаник Броун, наблюдая в микроскоп движение взвешенных частиц цветочной пыльцы в воде, установил хаотический характер их перемещения. Тоже можно было наблюдать и с пылинками, взвешенными в воздухе. Именно это беспорядочное, хаотическое перемещение в газе или жидкости микроскопических взвешенных частиц получило название **броуновского движения**. Экспериментально было установлено, что это движение усиливается с повышением температуры, зависит от вязкости среды, от размеров взвешенных частиц. Только спустя 80 лет этому физическому явлению было дано теоретическое объяснение в работах А. Эйнштейна и Г. Смолуховского, которые независимо друг от друга установили, что первопричиной броуновского движения является существование в газах и жидкостях атомов или молекул, которые сами совершают непрерывное хаотическое движение, сталкиваются со взвешенными частицами и передают последним количество движения и энергию. Но в силу случайного характера столкновений и неуравновешенности ударов со стороны частиц среды по взвешенным частицам и совершается последними упомянутое **броуновское движение**.

Таким образом, чем выше температура, тем выше энергия неупорядоченного (теплового) движения частиц. Для одноатомных молекул (идеальный газ) повышение температуры является отражением увеличения кинетической энергии поступательного движения молекул. Для одной

молекулы средняя кинетическая энергия ее движения равна:

$$E_K = \frac{m}{2} k_B \cdot T = \frac{3}{2} k_B \cdot T, \quad (1.1)$$

где $m=3$ – число степеней свободы **поступательного** движения (x, y, z); $k_B=1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана; T – температура в абсолютной шкале.

Для одного моль молекул средняя кинетическая энергия их движения равна:

$$E_K = \frac{m}{2} R \cdot T = \frac{3}{2} R \cdot T, \quad (1.2)$$

где $R=8,314$ Дж/мольК – универсальная газовая постоянная.

Для многоатомных молекул к энергии поступательного движения прибавляется энергия вращательного (спиновая составляющая) движения. Двухатомная молекула (рис. 1) может совершать шесть независимых движений: три поступательных движения вдоль осей X, Y, Z и два вращения относительно осей X и Y. Вращение относительно оси Z, на которой лежат центры обоих атомов, может быть возбуждено только при очень высоких температурах. Каждое независимое движение называется **степенью свободы**. Таким образом, одноатомная молекула имеет 3 поступательные степени свободы, двухатомная молекула имеет 5 степеней свободы (3 поступательные, 2 вращательные):

$$E_K = \frac{3}{2} k_B \cdot T + \frac{2}{2} k_B \cdot T = \frac{5}{2} k_B \cdot T. \quad (1.3)$$

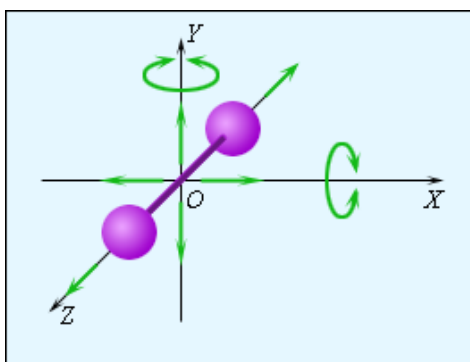


Рис. 1.4. Поступательная и вращательная составляющие движения двухатомной молекулы

Измерение температуры базируется на нулевом начале термодинамики.

Нулевое начало термодинамики (теорема Фаулера, 1931 г.) – если два тела находятся в тепловом равновесии с третьим, то они находятся в тепловом равновесии друг с другом.

Для измерения температуры применяют устройство – **термометр**. Основным элементом термометра является термометрическое тело, например, для ртутного термометра термометрическим телом является ртуть. Работа

термометра основана на зависимости определенного параметра термометрического тела от температуры. Таким параметром может быть:

- объем газа или жидкости (газовые и жидкостные термометры);
- электропроводность проводника;
- электродвижущая сила, возникающая при нагревании спая двух разнородных металлов (термопара);
- геометрические параметры твердых тел (дилатометрические и биметаллические термометры);
- яркость свечения.

Для того, чтобы определить температуру одного тела относительно другого (т.е. ответить на вопрос температура какого тела выше, а какого ниже) необходимо сначала привести термометр в тепловое равновесие с первым телом и зафиксировать величину термометрического параметра (например, высоту уровня ртути в капилляре), а затем привести в тепловое равновесие со вторым телом и сравнить значения зафиксированных параметров. Если определяемые термометрические параметры одинаковы, то температура тела 1 равна температуре тела 2 (0-е начало термодинамики). Если, например, высота столбика ртути в ртутном термометре при равновесии с первым телом выше, чем при равновесии со вторым телом, то можно сделать вывод о том, что первое тело горячее второго. Однако такой подход к измерению температуры является качественным.

Для количественного измерения величины температуры термометр (термометрическое тело) должен быть предварительно откалиброван с учетом шкалы температур, в которой необходимо произвести измерение температуры.

Для построения любой эмпирической шкалы температур используют три допущения:

- 1) цена одного градуса задается выбором численного значения величины ΔT между двумя реперными температурными точками – эталонами температуры;
- 2) положение температурного нуля в эмпирических шкалах является произвольным;
- 3) принимается, что термометрическая функция линейна в данном интервале температур.

Термометры калибруются по эталону (эталонам) с известными реперными точками. Чаще всего реперными точками являются температуры фазовых переходов.

На сегодняшний день температуру измеряют в нескольких температурных шкалах:

- абсолютная шкала температур (шкала Кельвина);
- шкала Цельсия;
- шкала Фаренгейта.

Абсолютная шкала температур. Понятие абсолютной температуры было введено [Уильямом Томсоном \(Кельвином\)](#), в связи с чем шкалу абсолютной

температуры называют шкалой Кельвина или термодинамической температурной шкалой. Единица абсолютной температуры — **кельвин** (K).

Абсолютная шкала температуры называется так, потому что мера основного состояния нижнего предела температуры — **абсолютный ноль**, то есть наиболее низкая возможная температура, при которой в принципе невозможно извлечь из вещества тепловую энергию.

Шкала Цельсия. Предложена Андерсом Цельсием в 1742 г. За нуль температуры была принята температура плавления льда, а за 100 °C температура кипения воды при стандартном давлении. Один градус в шкале Цельсия соответствует одному градусу в абсолютной шкале температур. В настоящее время температура по шкале Цельсия (t , °C) выражается в виде связи с абсолютной температурой (T , K), которая имеет вид:

$$T = 273,15 + t$$

Шкала Фаренгейта. Предложена немецким учёным Габриелем Фаренгейтом в 1724 году. В шкале Фаренгейта точка плавления льда равна +32°F, а точка кипения воды +212°F (при стандартном давлении). При этом один градус Фаренгейта равен 1/180 разности этих температур. Диапазон 0...+100°F по шкале Фаренгейта примерно соответствует диапазону -18...+38°C по шкале Цельсия. Ноль на этой шкале определяется по температуре замерзания смеси воды, соли и нашатыря в соотношении 1:1:1 (соответствует примерно -17,8°C), а за 96°F принята нормальная температура человеческого тела. Шкалы Цельсия и Фаренгейта пересекаются при $T = -40^\circ\text{C} = -40^\circ\text{F}$:

$$[^\circ\text{C}] = \frac{5}{9}([^\circ\text{F}] - 32)$$

1.4. Первое начало термодинамики

Первое начало термодинамики является универсальным законом сохранения энергии.

Существует несколько формулировок первого начала термодинамики, которые равноценны друг другу и вытекают одна из другой:

- **В замкнутой системе сумма всех видов энергии постоянна; при их взаимопревращении энергия не теряется и не создается вновь (Клаузиус).**
- **Полный запас энергии в изолированной системе остается постоянным.**
- **Разные формы энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных количествах.**
- **Вечный двигатель первого рода невозможен, т.е. невозможно построить машину, которая производила бы работу, не затрачивая на это соответствующего количества энергии.**
- **Теплота, сообщаемая системе, расходуется на изменение внутренней**

энергии и совершение системой работы против внешних сил.

В дифференциальном виде математическая запись выражения первого начала термодинамики:

$$\delta Q = dU + \delta W \quad (1.4)$$

В интегральном виде:

$$Q = \Delta U + W \quad (1.5)$$

Рассмотрим применение 1-го начала на примере газа, находящегося в цилиндре под невесомым поршнем. При этом совершаемая максимальная работа будет являться работой расширения:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV, \quad (1.6)$$

или в интегральном виде:

$$W = P \Delta V. \quad (1.7)$$

Запишем выражение 1-го начала термодинамики:

$$Q = \Delta U + P \Delta V \quad (1.8)$$

Рассмотрим проведение процесса в различных условиях.

- Изохорные условия ($V = \text{const}$).

Поршень неподвижен (заклинен). Расширения газа при сообщении теплоты Q не происходит ($\Delta V = 0$), работа расширения равна нулю ($P \Delta V = 0$). Запишем выражение 1-го начала:

$$Q_V = \Delta U \quad (1.9)$$

(индекс V у теплоты Q обозначает изохорные условия проведения процесса)

При изохорном проведении процесса теплота, сообщаемая системе, полностью идет на изменение ее внутренней энергии, т.е. на нагревание газа.

– Изобарные условия ($P = \text{const}$).

Часть теплоты идет на изменение внутренней энергии, а часть на совершение работы расширения:

$$Q = \Delta U + P \Delta V; \quad (1.10)$$

$$Q = (U_2 - U_1) + (P V_2 - P V_1). \quad (1.11)$$

Перегруппируем:

$$Q=(U_2+PV_2)-(U_1+PV_1) \quad (1.12)$$

В скобках U , P и V являются функциями состояния системы. Введем новую функцию состояния – **ЭНТАЛЬПИЮ**:

$$\boxed{H=U+PV} \quad (1.13)$$

Таким образом, теплота, сообщаемая системе, в изобарных условиях идет на изменение энтальпии системы:

$$Q_P = \Delta H \quad (1.14)$$

Изменение энтальпии отличается от изменения внутренней энергии на величину работы расширения:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (1.15)$$

Внутренняя энергия и энтальпия идеального газа зависят только от температуры:

$$\left(\frac{dU}{dV}\right)_T = 0; \left(\frac{dH}{dP}\right)_T = 0.$$

– *Адиабатические условия* ($Q=0$).

$$\Delta U + P\Delta V = 0; \quad (1.16)$$

$$\Delta U = -P\Delta V \quad (1.17)$$

В адиабатических условиях работу можно получить за счет уменьшения внутренней энергии газа (охлаждения). Всю работу, совершаемую над газом, можно превратить во внутреннюю энергию (нагреть газ).

– *Изотермические условия* ($\Delta U=0$).

$$Q = P\Delta V \quad (1.18)$$

Таким образом, в изотермических условиях согласно 1-му началу термодинамики можно полностью превратить теплоту в работу и наоборот:

$$Q \rightarrow W \text{ и } W \rightarrow Q.$$

1.5. Теплоемкость

Теплоемкость – это количество теплоты, которое необходимо сообщить системе для нагревания ее на один градус в отсутствие полезной работы.

«Теплоемкость», как и «количество теплоты» – крайне неудачные термины. Они достались в наследство от теории **теплорода**, господствовавшей в XVIII веке. Эта теория рассматривала теплоту как особое невесомое вещество, содержащееся в телах. Считалось, что оно не может быть ни создано, ни уничтожено. Нагревание тел объяснялось увеличением, а охлаждение – уменьшением содержащегося внутри них теплорода. Теория теплорода несостоятельна. Она не может объяснить, почему одно и то же изменение внутренней энергии тела можно получить, передавая ему разное количество теплоты в зависимости от работы, которую совершает тело. Поэтому лишено физического смысла утверждение, что «в данном теле содержится такой-то запас теплоты».

Удельная теплоемкость – количество теплоты, которое необходимо сообщить 1 кг вещества для нагревания его на один градус в отсутствие полезной работы.

Размерность удельной теплоемкости: $\left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right]$.

Молярная теплоемкость – количество теплоты, которое необходимо сообщить 1 моль вещества для нагревания его на один градус в отсутствие полезной работы.

Размерность молярной теплоемкости: $\left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right]$.

$$C_{\text{мол}} = C_{\text{уд}} \cdot M \quad (1.19)$$

Теплоемкость бывает средней и истинной. Средняя теплоемкость рассчитывается для интервала температур $T_2 - T_1$:

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1} \quad (1.20)$$

Истинная рассчитывается для данной температуры при бесконечно малом приращении температуры:

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{T} = \frac{\delta Q}{dT}.$$

В зависимости от условий проведения процесса теплоемкость бывает изохорной (C_V) и изобарной (C_P). Их величины отличаются на величину работы расширения. Для молярной теплоемкости идеального газа выполняется соотношение, которое называется **уравнением Майера**:

$$C_P - C_V = R \quad (1.21)$$

Теплоемкость при постоянном давлении всегда больше теплоемкости при постоянном объеме вследствие того, что при нагревании в изобарных условиях часть сообщаемого тепла превращается в работу расширения.

Физический смысл универсальной газовой постоянной R – это работа, которую совершает 1 моль идеального газа при нагревании его на 1 К. ($R=8,314$ Дж/мольК).

Теплоемкость веществ зависит от температуры. Данную зависимость выражают в виде степенного ряда, где a , b , c и c' – справочные данные:

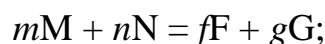
$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (\text{для органических веществ}). \quad (1.22)$$

$$C_p = a + bT + \frac{c'}{T^2} \quad (\text{для неорганических веществ}). \quad (1.23)$$

Универсальное выражение:

$$C_p = a + bT + cT^2 + \frac{c'}{T^2}. \quad (1.24)$$

При протекании химической реакции будет наблюдаться изменение общей теплоемкости реакционной системы. Рассмотрим химическую реакцию:



изменение молярной изобарной теплоемкости будет равно:

$$\Delta C_p = (dC_F + gC_G) - (aC_M + bC_N).$$

С учетом (1.24) и изменения соответствующего коэффициента (Δa , Δb , Δc , $\Delta c'$) получим изменение молярной теплоемкости для данной реакции:

$$\Delta a = (da_F + ga_G) - (ma_M + na_N);$$

$$\Delta b = (db_F + gb_G) - (mb_M + nb_N);$$

$$\Delta c = (dc_F + gc_G) - (mc_M + nc_N);$$

$$\Delta c' = (dc'_F + gc'_G) - (mc'_M + nc'_N);$$

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \frac{\Delta c'}{T^2}. \quad (1.25)$$

Эмпирические методы расчёта теплоёмкости

Дюлонг и Пти (1819) установили закономерность, согласно которой молярная теплоемкость металлов постоянна и составляет величину близкую к 25 Дж/мольК:

$$C_{Fe}=25,2 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}; C_{Li}=25,074 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К};$$

$$C_{\text{Ag}}=25,54 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}; C_{\text{Au}}=25,04 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}.$$

Для приближенного расчета теплоемкости кристаллических веществ можно воспользоваться следующим правилом: молярная теплоемкость сложных веществ в кристаллическом состоянии равна сумме молярных теплоемкостей входящих в них элементов.

Копп и Нейман (1831) нашли молярные теплоемкости неметаллов в кристаллических соединениях при 298К:

Элемент	C	H	B	Si	O	F	P	S
$C_p, \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$	7,6	9,6	11,3	15,9	16,8	21,0	22,6	22,6

Пример расчета теплоемкости сульфата натрия Na_2SO_4 :

$$C_p = 2 \cdot 25 + 22,6 + 4 \cdot 16,8 = 139,8 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}.$$

Экспериментальное значение теплоемкости сульфата натрия кристаллического составляет 128,1 Дж/моль·К.

Исходя из правила аддитивности, теплоёмкость сплава, состоящего из двух веществ, может быть вычислена приближенно по уравнению:

$$C_p = x_1 C_{p1} + x_2 C_{p2}, \quad (1.26)$$

где C_{p1} , C_{p2} , – теплоёмкости чистых веществ; x_1 , x_2 – содержание веществ в сплаве, мольные доли.

Дебай установил, что при температурах, близких к абсолютному нулю, теплоёмкость кристаллов, построенных из одного элемента, или для хлоридов одновалентных металлов может быть описана эмпирическим уравнением:

$$C_v = \alpha T^3, \quad (1.27)$$

где α – некоторая постоянная.

В.В.Тарасов показал, что кристаллы со слоистой или цепной структурами, отличаются по температурным зависимостям от кристаллов с трёхмерной структурой. Для слоистых структур (типа слюды) уравнение Дебая принимает вид:

$$C_v = \alpha' T^2, \quad (1.28)$$

где α' – коэффициент, зависящий от количества слоёв в элементарной ячейке структуры; T – абсолютная температура.

В случае одномерной кристаллической структуры (типа каучука) формула Тарасова принимает вид:

$$C_v = \alpha' T. \quad (1.29)$$

Данное соотношение применимо к расчётам теплоёмкости высокомолекулярных полимерных структур в интервале температур 15-20 К.

Теплоёмкость неорганических высококипящих жидкостей (расплавов) практически не зависит от температуры. Вычисление теплоёмкости

высококипящих неорганических жидкостей (BeO , BeCl_2 , MgBr_2) проводят по уравнению Келли:

$$C_p = 32,43 \cdot n, \quad (1.30)$$

где n – число атомов, входящих в молекулу.

При оценке теплоёмкости органических веществ используют метод атомно-групповых составляющих теплоемкостей, полученных при анализе экспериментальных данных о теплоемкостях большого числа соединений

Атом или группа	$-\text{CH}_3$	$-\text{CN}$	$-\text{O}-$	$\text{O}=\text{C} \begin{smallmatrix} / \\ \backslash \end{smallmatrix}$	$-\text{NH}_2$	$-\text{C}_6\text{H}_5$
C_p , Дж/моль·К	41.32	58,16	60.75	61.5	63.6	127,61

Например, исходя из структурной формулы толуола ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$), имеем:

$$C_p = 41,32 + 127,61 = 168,93 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Экспериментальное значение теплоемкости жидкого толуола составляет 156,06 Дж/моль·К.

Разработка квантовой теории теплоёмкости твёрдого вещества была впервые предпринята Эйнштейном в 1907 г. Основным допущением теории было то, что колебания атомов в узлах кристаллической решётки являются гармоническими, т.е. атомы можно уподобить гармоническим осцилляторам, которые могут обмениваться между собой порциями энергии – квантами. Эйнштейн вывел формулу для средней энергии атома в кристалле и показал, что частота колебаний атомов зависит от природы твёрдого тела. Функция теплоёмкости Эйнштейна – это часть теплоёмкости твёрдого вещества, приходящаяся на одну степень свободы колебательного движения. Характеристическая температура, используемая при подобных расчётах, определяется по спектральным данным, по сжимаемости или рассчитывается по ряду уравнений. Дальнейшее развитие квантовая теория теплоёмкости твёрдого тела получила в работах Дебая. Закон Т-кубов Дебая подтверждается опытными данными (см. уравнение 1.27).

Кинетическая теория теплоемкости

Согласно кинетической теории теплоемкости, энергия распределяется по все степеням свободы движения молекул **равномерно**. Изохорная теплоемкость, приходящаяся на одну степень свободы равна:

$$C_V = \frac{m}{2} R \quad (1.31)$$

Одноатомные молекулы имеют три поступательных степени свободы ($m=3$). Для многоатомных молекул к энергии поступательного движения

прибавляется энергия колебательного и вращательного (спиновая составляющая) движения. Двухатомная молекула (рис. 1.4) может совершать шесть независимых движений: три поступательных движения вдоль осей X, Y, Z; два вращения относительно осей X и Y. Таким образом, одноатомная молекула имеет три поступательные степени свободы, двухатомная молекула имеет 5 степеней свободы (3 поступательные, 2 вращательные):

$$\text{одноатомная молекула} \quad \bullet \quad m=3 \quad C_V = \frac{3}{2}R = 12,47 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} ;$$

$$\text{двухатомная молекула} \quad \bullet - \bullet \quad m=3+2=5 \quad C_V = \frac{5}{2}R = 20,78 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} .$$

Аномальные свойства Воды. Исходя из значения молекулярной массы, вода должна замерзнуть при -90°C , а кипеть при -70°C . Но мы знаем, что это не так. Второе аномальное свойство воды, это температура $+4^{\circ}\text{C}$. Именно при этой температуре вода обладает наибольшей плотностью. Именно эта аномалия создает комфортные условия для жителей водоемов. Интенсивно перемещаясь из-за разной плотности, обогащают ее кислородом. Следующий общеизвестный факт – кристаллизуясь, вода расширяется, а подавляющее большинство веществ сжимаются. Это аномальное свойство воды, тоже имеет свое важное значение – лед защищает водоемы от полного промерзания, спасая от гибели живые организмы. Еще одним аномальным свойством воды, является ее теплоемкость. Удельная теплоемкость воды в 30 раз больше ртути, в 10 раз больше стали, и составляет $C = 4,18 \text{ Дж/г} \cdot \text{К} = 75,24 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$. Вода широко применяется в качестве теплоносителя.

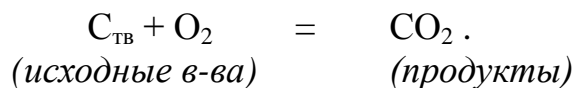
1.6. Термохимия

Термохимией – это раздел химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты различных физико-химических процессов: химических реакций, фазовых переходов, процессов кристаллизации, растворения и др.

Химическая реакция – это процесс, в котором система переходит от начального состояния “реагенты” к конечному состоянию “продукты”.

Тепловым эффектом химической реакции называется количество теплоты, которое выделяется или поглощается при необратимом протекании реакции, когда единственной работой является только работа расширения. При этом температуры исходных веществ и продуктов реакции должны быть одинаковыми.

Рассмотрим реакцию:



Для реакции можно записать:

для изохорных условий $\Delta U = U(\text{продукты}) - U(\text{исх. в-ва}); Q_V = \Delta U$;

для изобарных условий $\Delta H = H(\text{продукты}) - H(\text{исх. в-ва}); Q_P = \Delta H$.

Для изохорного и изобарного процессов — теплота процесса приобретает свойства функции состояния, т.е. она не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояний системы.

Реакции, протекающие с **выделением** теплоты называются **ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИМИ**.

Реакции, протекающие с **поглощением** теплоты называются **ЭНДОТЕРМИЧЕСКИМИ**.

Если внутренняя энергия (энтальпия) продуктов меньше внутренней энергии (энтальпии) исходных веществ, то происходит выделение энергии в виде тепла. Изменение внутренней энергии и энтальпии **отрицательно — реакция экзотермическая:**

$$U(\text{исх. в-ва}) > U(\text{продукты}) \Rightarrow \Delta U < 0;$$

$$H(\text{исх. в-ва}) > H(\text{продукты}) \Rightarrow \Delta H < 0.$$

Если внутренняя энергия (энтальпия) продуктов больше внутренней энергии (энтальпии) исходных веществ, то происходит поглощение энергии в виде тепла. Изменение внутренней энергии и энтальпии **положительно — реакция эндотермическая:**

$$U(\text{исх. в-ва}) < U(\text{продукты}) \Rightarrow \Delta U > 0;$$

$$H(\text{исх. в-ва}) < H(\text{продукты}) \Rightarrow \Delta H > 0.$$

Изобарный и изохорный тепловые эффекты

Тепловые эффекты изохорного и изобарного тепловых эффектов, согласно 1-му началу термодинамики, отличаются на величину работы расширения:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V. \quad (1.32)$$

Если все участники химической реакции находятся в конденсированном состоянии (жидком или твердом), то работа расширения пренебрежительно мала - изобарный и изохорный тепловые эффекты равны друг другу:

$$P\Delta V = 0 \Rightarrow \Delta H = \Delta U.$$

Если в реакции участвуют газы, то с учетом уравнения Менделеева-Клапейрона, работа расширения будет равна:

$$P\Delta V = \Delta n \cdot RT, \quad (1.33)$$

где Δn — это изменение количества газообразных веществ в ходе данной реакции — оно равно сумме стехиометрических коэффициентов у

газообразных продуктов за вычетом суммы стехиометрических коэффициентов у *газообразных* исходных веществ.

$$\Delta n = (\sum n_i)_{\text{газы-продукты}} - (\sum n_i)_{\text{газы-исх.в-ва}}$$

Таким образом, для реакций с участием газов:

$$\Delta H - \Delta U = \Delta n \cdot RT \quad \text{или} \quad Q_P - Q_V = \Delta n \cdot RT$$

Закон Гесса

Тепловой эффект физико-химического процесса не зависит от пути его проведения, а зависит только от начального и конечного состояния системы.

Закон сформулирован Германом Ивановичем Гессом в 1840 году. Закон является математическим следствием первого начала термодинамики:



Данную реакцию можно провести в две стадии через образование промежуточного продукта оксида углерода (II):

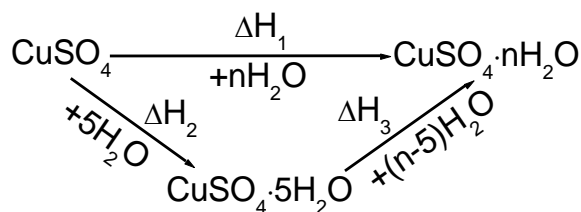


Запишем закон Гесса для данной реакции:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3.$$

Закон Гесса выполняется : $-393,5 \text{ Дж} = -110,5 \text{ Дж} + (-283,0 \text{ Дж})$.

Рассмотрим применение закона Гесса применительно к определению теплоты гидратообразования безводной соли. Теплоту гидратообразования сульфата меди(II) рассчитывают по теплоте растворения безводной соли и кристаллогидрата в воде согласно закону Гесса. Схематически процесс растворения безводной соли $CuSO_4$ может быть представлен следующей схемой:



где ΔH_1 – теплота растворения безводной соли $CuSO_4$, Дж/моль; ΔH_2 – теплота гидратообразования; ΔH_3 – теплота растворения кристаллогидрата $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Согласно закону Гесса:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3, \text{ и } \Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3.$$

ГЕСС Герман Иванович (1802 - 1850). Русский химик, академик Петербургской АН (с 1830 г.). Родился в Женеве. Окончил Дерптский университет (доктор медицины, 1825 г.). Совершенствовал образование в Стокгольмском университете (1825 г.). С 1830 г. – профессор Петербургского технологического института, в 1832-1849 гг. – Петербургского горного института. Один из основоположников термохимии. Значительно раньше Х. Томсена и П. Берто выдвинул (1840 г.) положение, согласно которому величины тепловых эффектов реакции могут служить мерой химического сродства. Открыл (1840 г.) основной закон термохимии – закон постоянства количества тепла, по которому тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояний реагирующих веществ, а не от количества стадий процесса (**закон Гесса**). Доказал (1842 г.), что при смешении нейтральных солевых растворов тепловой эффект отсутствует (**правило термонеutrальности**). Установил, что при нейтрализации 1 моль-эквивалента любой сильной кислоты сильным основанием всегда выделяется одинаковое количество тепла $\Delta H_{\text{нейтр}} = -57,22$ кДж/моль. Открыл и определил (1830-1834 гг.) состав четырех новых минералов – вергита, уваровита, гидроборацита и фольборрита. Предложил (1833 г.) способ получения теллура из теллурида серебра – минерала, который был им впервые изучен. Изучал (1832 г.) окислы кобальта. Установил катализирующие и адсорбционные свойства мелкоизмельченной платины. Одним из первых изучал состав кавказских нефтей. Открыл сахарную кислоту. Написал учебник "Основания чистой химии" (1831 г.), выдержавший семь изданий. В его честь теллурид серебра назван *гесситом*.



Следствия из закона Гесса

Следствие 1: Тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H = \left(\sum n_i \cdot \Delta H_{f,i} \right)_{\text{продукты}} - \left(\sum n_i \cdot \Delta H_{f,i} \right)_{\text{исход.в-ва}}$$

Для реакции $aA + bB = dD + gG$ запишем следствие из закона Гесса:

$$\Delta H = (d\Delta H_{f,D} + g\Delta H_{f,G}) - (a\Delta H_{f,A} + b\Delta H_{f,B}),$$

где $\Delta H_{f,i}$ – теплота образования i -го вещества.

Теплотой образования называется количество теплоты, которое выделяется или поглощается при образовании 1 моль данного вещества из простых веществ при стандартных условиях.

Любой расчет теплового эффекта при заданных условиях начинается с расчета теплового эффекта при стандартных условиях ($T = 298$ К, $P = 101325$ Па) – **стандартного теплового эффекта** (ΔH_{298}^0).

При расчете стандартного теплового эффекта используются стандартные теплоты образования веществ ($\Delta H_{f,298,i}^0$), которые являются справочными величинами.

$$\Delta H_{298}^0 = \left(\sum n_i \cdot \Delta H_{f,298,i}^0 \right)_{\text{продукты}} - \left(\sum n_i \cdot \Delta H_{f,298,i}^0 \right)_{\text{исход.в-ва}}$$

$$\Delta H_{298}^0 = (d\Delta H_{f,298,D}^0 + g\Delta H_{f,298,G}^0) - (a\Delta H_{f,298,A}^0 + b\Delta H_{f,298,B}^0).$$

Размерности:

стандартная теплота образования веществ: $[\Delta H_{f,298,i}^0] = \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$;
 стехиометрические коэффициенты перед веществом в уравнении химической реакции имеют размерность [моль], таким образом, размерность теплового эффекта будет $[\Delta H_{298}^0] = \text{Дж}$.

Следствие 2: Тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот сгорания исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H = \left(\sum n_i \cdot \Delta H_{\text{сгор},i} \right)_{\text{исход.в-ва}} - \left(\sum n_i \cdot \Delta H_{\text{сгор},i} \right)_{\text{продукты}}.$$

Теплотой сгорания называется количество теплоты, которое выделяется при взаимодействии 1 моль данного вещества со стехиометрическим количеством кислорода при стандартных условиях.

Для расчета стандартного теплового эффекта в выражение следствия из закона Гесса подставляются стандартные теплоты сгорания:

$$\Delta H_{298}^0 = \left(\sum n_i \cdot \Delta H_{\text{сгор},298,i}^0 \right)_{\text{исход.в-ва}} - \left(\sum n_i \cdot \Delta H_{\text{сгор},298,i}^0 \right)_{\text{продукты}}$$

Данное следствие применяется обычно для расчета тепловых эффектов реакций с участием органических веществ.

Следствие 3: Тепловые эффекты прямого и обратного физико-химического процесса равны по модулю, но противоположны по знаку:

$$\overset{\rightarrow}{\Delta H} = -\overset{\leftarrow}{\Delta H}.$$

Если прямая реакция экзотермическая, то эта же реакция в обратном направлении – эндотермическая.

Зависимость теплового эффекта от температуры.

Закон Кирхгофа

Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры описывается законом Кирхгофа:

Температурный коэффициент теплового эффекта химической реакции равен изменению теплоемкости системы, обусловленной протеканием данной реакции.

Для изобарной реакции:

$$\left(\frac{d\Delta H}{dT} \right)_P = \Delta C_P \quad (1.34)$$

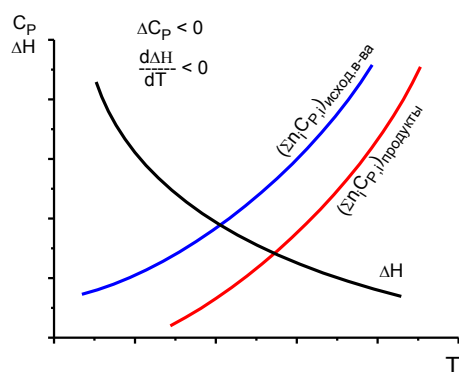
Для изохорной реакции:

$$\left(\frac{d\Delta U}{dT} \right)_V = \Delta C_V \quad (1.35)$$

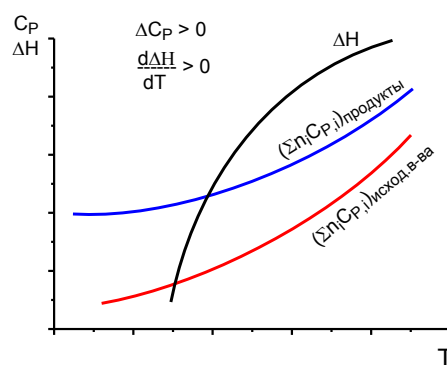
Если теплоемкость системы в ходе реакции будет уменьшаться $\Delta C_P < 0$, то $\left(\frac{d\Delta H}{dT} \right)_P < 0$, следовательно с ростом температуры изменение энтальпии будет уменьшаться (становиться отрицательнее) (рис.1.5a).

Если теплоемкость системы в ходе реакции будет увеличиваться $\Delta C_P > 0$, то $\left(\frac{d\Delta H}{dT} \right)_P > 0$, следовательно с ростом температуры изменение энтальпии будет расти (становиться положительнее) (рис.1.5b).

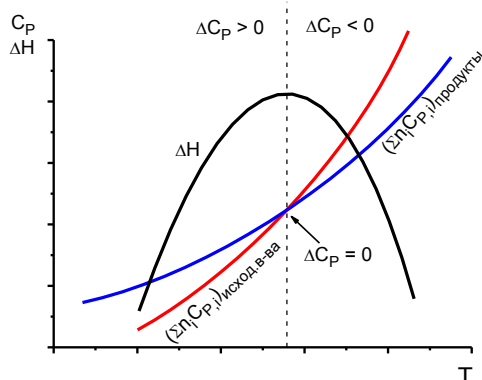
Если кривые зависимости теплоемкости исходных веществ и продуктов пересекаются при какой-либо температуре, то наблюдается экстремальная зависимость теплового эффекта от температуры (рис. 1.5c, рис. 1.5d).



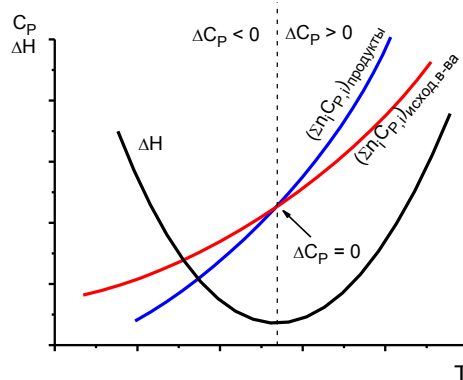
a



b



c



d

Рис. 1.5. Возможные случаи зависимости теплоемкостей исходных веществ, продуктов реакции и теплового эффекта от температуры

Для реакции $aA + bB = dD + gG$ изменение изобарной теплоемкости будет равно:

$$\Delta C_p = (dC_{p,D} + gC_{p,G}) - (aC_{p,A} + bC_{p,B}).$$

С учетом степенной зависимости теплоемкости веществ от температуры

$$C_p = a + bT + cT^2 + \frac{c'}{T^2}$$

запишем эмпирическую зависимость изменения теплоемкости в ходе данной реакции от температуры:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2 + \frac{\Delta c'}{T^2}. \quad (1.36)$$

Таким образом уравнение Киргофа примет вид:

$$\left(\frac{d\Delta H}{dT} \right)_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2 + \frac{\Delta c'}{T^2}$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} (\Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2 + \frac{\Delta c'}{T^2}) dT$$

После интегрирования и замены ΔH_1 на стандартный тепловой эффект ΔH_{298}^0 получим **уравнение Киргофа в интегральном виде** для расчета теплового эффекта реакции при температуре отличной от стандартной:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta a(T_2 - T_1) + \frac{\Delta b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{\Delta c}{3}(T_2^3 - T_1^3) - \Delta c' \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (1.37)$$

1.7. Второе начало термодинамики

Первое начало термодинамики, являясь законом сохранения энергии, не отвечает на вопрос о направленности протекания самопроизвольных процессов. Например, первое начало постулирует возможность 100%-ного превращения теплоты в работу и работы в теплоту. Однако в природе полное превращение теплоты в работу не возможно. Первое начало допускает самопроизвольный процесс перехода энергии в форме тепла от холодного тела к горячему. Однако самопроизвольным является только обратный процесс – охлаждение горячего тела.

Второе начало указывает на возможность и направление протекания самопроизвольных процессов в природе.

Второе начало термодинамики указывает на существование в природе **фундаментальной асимметрии**, т.е. односторонности всех самопроизвольно протекающих процессов:

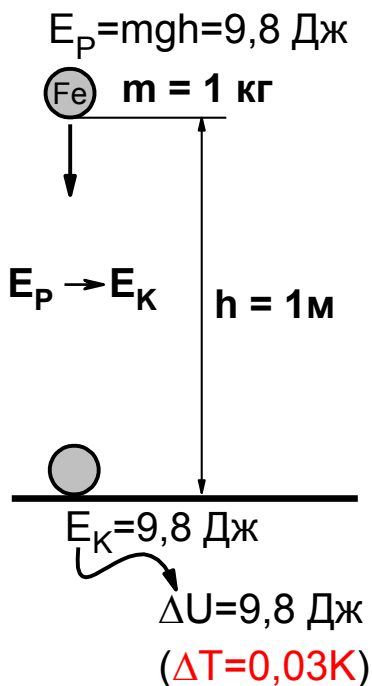
– горячие тела самопроизвольно охлаждаются;

- прыгающий мячик постепенно прекращает свое движение, а вот покоящийся мячик самопроизвольно не начинает подпрыгивать;
- лыжник катится с горы самопроизвольно, а подъем на гору требует затрат энергии.

Здесь проявляется то свойство, которое Кельвин и Клаузиус смогли отделить от свойства сохранения энергии – *полное количество энергии* в любом процессе *должно сохраняться*, а вот *распределение* имеющейся энергии *изменяется необратимо*.

Второе начало указывает на естественное направление, в котором происходит изменение распределения энергии, причем это распределение не зависит от общего количества энергии.

Человечество достаточно давно научилось преобразовывать энергию ветра (энергию Солнца) в работу – в движение мельничных жерновов и кораблей; извлекать энергию Солнца в виде тепла при сжигании древесины или каменного угля. Однако преобразовать тепловую энергию (энергию неупорядоченного движения частиц) в работу в необходимом количестве не зависимо от солнца и ветра человечеству научилось только в конце XVIII века. Первые тепловые машины были огромными и малоэффективными.



Если железный шар массой $m=1\text{ кг}$ поднять над поверхностью на высоту $h=1 \text{ м}$, то мы запасаем в шаре потенциальную энергию в количестве $E_p=9,8 \text{ Дж}$. Отпустим шар. Потенциальная энергия по мере падения будет переходить в кинетическую и в момент столкновения с поверхностью полностью превратится в неё $E_k=9,8 \text{ Дж}$. В момент столкновения с поверхностью вся кинетическая энергия превратится во внутреннюю энергию. Если допустить, что вся кинетическая энергия пойдет на увеличение внутренней энергии только шара, то его температура повысится всего на $0,03 \text{ K}$. Упорядоченный характер движения всех частиц шара (работа) превратился в **неупорядоченное (тепловое)** движение частиц. Такой процесс (направление превращения форм энергии) является **самопроизвольным** и естественным.

Протекание самопроизвольного процесса в обратном направлении является **невозможным**. Как бы мы не нагревали шар, он не подпрыгнет над поверхностью.

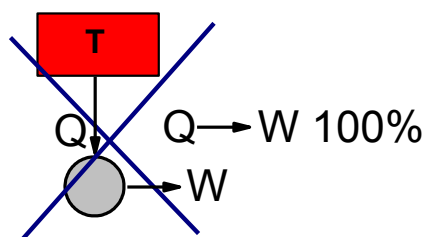
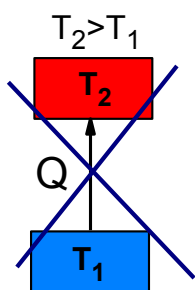
Налицо фундаментальная асимметрия – более высокоорганизованная форма существования энергии полностью самопроизвольно переходит в менее организованную форму энергии – тепловую. Обратный процесс самопроизвольно невозможен.

Процессы, которые совершаются в системе без вмешательства со стороны окружающей среды, называются самопроизвольными.

Процессы, которые без «вмешательства извне» сами собой совершаться не могут, называются несамопроизвольными.

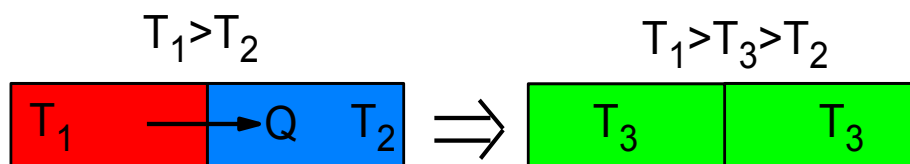
Формулировки 2-го начала термодинамики:

- **Невозможен процесс, единственный результат которого состоял бы в поглощении теплоты от нагревателя и полного преобразования её в работу (Кельвин);**
- **Невозможен процесс, единственный результат которого состоял бы в переходе энергии от более холодного тела к более нагретому телу (Клаузиус);**
- **Невозможен вечный двигатель 2-го рода, т.е. такая периодически действующая машина, которая позволяла бы получать работу только за счет охлаждения источника тепла.**

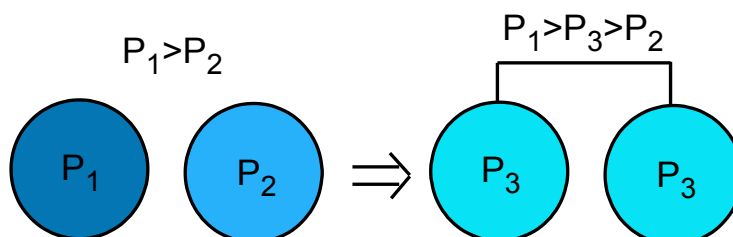


Рассмотрим некоторые примеры протекания самопроизвольных процессов.

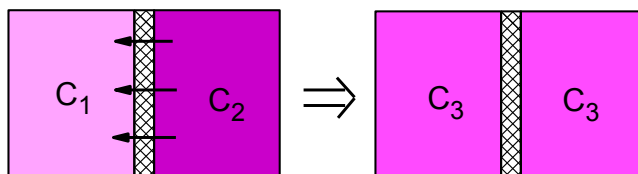
1. Горячее тело (T_1) при контакте с холодным (T_2) самопроизвольно остывает, а холодное самопроизвольно нагревается. Теплоперенос осуществляется до момента установления теплового равновесия, который характеризуется температурой, находящейся между начальной температурой горячего и холодного тела (T_3):



2. Если два баллона, в которых газ находится при разном давлении (P_1 и P_2) соединить друг с другом, то давление в баллонах выровняется и станет промежуточным P_3 :



3. Если два раствора с разной концентрацией одного и того же вещества поместить в сосуд с диффузионной перегородкой или перегородкой с небольшим отверстием, то через некоторое время концентрации в обеих половинах сосуда выровняются:



В каждом из трех приведенных примеров самопроизвольный процесс протекал в сторону **выравнивания фактора интенсивности**: температуры, давления, концентрации. Равновесию соответствует одинаковое значение всех интенсивных параметров во всех точках системы.

Первое начало термодинамики оперирует понятием энергия и не может предсказать направление самопроизвольного протекания процесса.

В 1865 году Рудольфом Клаузиусом в науку был введен универсальный термодинамический параметр, который позволил описать и предсказать протекание всех самопроизвольных процессов – **ЭНТРОПИЯ** (др.-греч. ἐντροπία – поворот, превращение).

ЭНТРОПИЯ – это мера беспорядка, мера вероятности существования системы.

Энтропия пропорциональна неупорядоченности, термодинамической вероятности состояния системы. Эту связь отражает **уравнение Больцмана**:

$$S = k_B \cdot \ln W, \quad (1.38)$$

где k_B – постоянная Больцмана; W - термодинамическая вероятность существования системы – **число микросостояний, определяющих данное макросостояние системы.**

Уравнение Больцмана связывает свойства и события макромира со статистическими свойствами микромира.

Так, совокупность координат, скоростей и квантовых уровней энергии частиц системы определяет её микросостояние. Молекулы газа, находящегося в условиях определённого объёма, давления, температуры, т.е. в определённом макросостоянии, постоянно и хаотично движутся, а поэтому микросостояния чередуются. Число микросостояний, соответствующих данному макросостоянию системы, называется термодинамической вероятностью.

Каждому термодинамическому состоянию можно приписать *вероятность*, связанную с числом различных способов, которыми оно может быть достигнуто на микроуровне. При этом *чем больше способов, которыми может быть достигнуто данное состояние, тем выше его вероятность*. В статистической термодинамике предполагается, что процесс, приближающий систему к

состоянию равновесия, соответствует переходу от менее вероятных состояний к более вероятным. Процесс, удаляющий систему от состояния равновесия с точки зрения статистической термодинамики не является невозможным, а просто менее вероятным по сравнению с процессом, ведущим к равновесию.

В этом смысле *однородное* распределение атомов, которое можно также определить как состояние, достигаемое максимальным числом различных способов, является *наиболее вероятным* состоянием Вселенной. Иными словами, *тепловое равновесие соответствует наиболее вероятному состоянию Вселенной.*

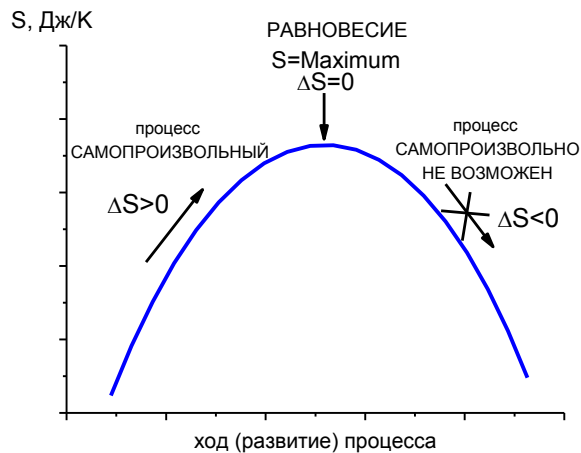
Людвиг Больцман (1844-1906). Австрийский физик родился в Вене. Научные интересы Больцмана охватывали почти все области физики (и ряд областей математики). Автор работ по математике, механике, гидродинамике, теории упругости, теории электромагнитного поля, оптике, термодинамике и кинетической теории газов. Однако наибольшее значение имеют работы Больцмана по кинетической теории газов и статистическому обоснованию термодинамики. В 1886–1872 гг. он провёл важнейшие исследования в области кинетической теории газов, вывел закон распределения молекул газа по скоростям, обобщив распределения Дж. К. Максвелла на случай, когда на газ действуют внешние силы (статистика Больцмана). Формула равновесного больцмановского распределения послужила основой классической статистической физики. В 1872 г., применив статистические методы к кинетической теории газов, вывел основное кинетическое уравнение газов. Установил фундаментальное соотношение между энтропией физической системы и вероятностью её состояния, доказал статистический характер второго начала термодинамики, что указало на несостоятельность гипотезы «тепловой смерти» Вселенной. Больцман впервые применил законы термодинамики к процессам излучения и в 1884 г. теоретически вывел закон теплового излучения, согласно которому энергия, излучаемая абсолютно чёрным телом, пропорциональна четвёртой степени абсолютной температуры. В 1879 г. этот закон был экспериментально установлен Й. Стефаном и известен теперь как закон Стефана – Больцмана. Жизнь Больцмана оборвалась трагически: он покончил с собой 5 сентября 1906 г. в Дуино (Италия). Похоронен в Вене. На надгробии высечено выведенное им знаменитое уравнение $S=k \cdot \log W$.



Введенное в науку Клаузиусом понятие энтропии позволило записать основную и наиболее универсальную формулировку второго начала термодинамики:

Самопроизвольные процессы в изолированной системе протекают в сторону увеличения энтропии, а равновесию соответствует ее максимальное значение.

Таким образом, самопроизвольный процесс – увеличение беспорядка, степени неупорядоченности системы.



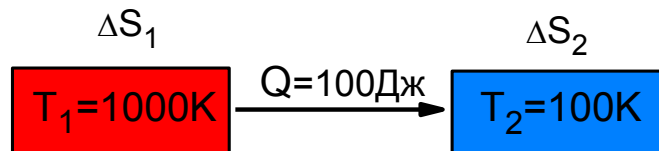
Математически энтропия определяется как функция состояния системы, равная в равновесном процессе количеству теплоты, сообщённой системе или отведённой от системы, отнесённому к температуре системы.

Изменение энтропии – это приведенная теплота:

$$\boxed{dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \text{или} \quad \Delta S = \frac{Q}{T}} \quad (1.39)$$

Энтропия является функцией состояния системы, ее изменение не зависит от пути протекания процесса.

Рассмотрим с точки зрения изменения энтропии процесс самопроизвольного остывания горячего тела и нагревания холодного. Пусть температура «горячего» тела составляет $T_1=1000\text{K}$, а температура «холодного» $T_2=100\text{K}$. Передадим 100Дж энергии в виде тепла от горячего к холодному телу и рассчитаем суммарное изменение энтропии системы ΔS_Σ :



Энтропия горячего тела уменьшится, а энтропия холодного увеличится:

$$\Delta S_1 = \frac{Q}{T_1} = \frac{-100 \text{ Дж}}{1000 \text{ К}} = -0,1 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}; \quad \Delta S_2 = \frac{Q}{T_2} = \frac{+100 \text{ Дж}}{100 \text{ К}} = +1,0 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$$

Энтропия горячего тела уменьшилась на меньшую величину, чем энтропия холодного увеличилась. Найдем суммарное изменение энтропии:

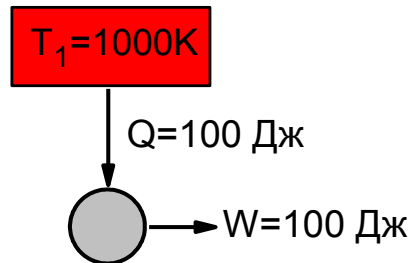
$$\Delta S_\Sigma = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -0,1 \frac{\text{Дж}}{\text{К}} + 1,0 \frac{\text{Дж}}{\text{К}} = +0,9 \frac{\text{Дж}}{\text{К}},$$

$\Delta S_\Sigma > 0$ – процесс **самопроизвольный**.

Обратный процесс передачи тепла от «холодного» к «горячему» телу будет

сопровождаться отрицательным изменением энтропии ($\Delta S_{\Sigma} = -0,9 \text{ Дж/К}$; $\Delta S_{\Sigma} < 0$) – такой процесс самопроизвольно невозможен.

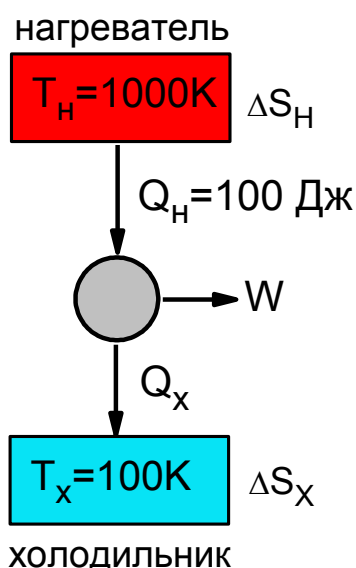
Рассмотрим процесс *полного* (100%-ного) превращения теплоты в работу. Отберем от нагревателя 100 Дж энергии в форме тепла и превратим его в работу:



Суммарное изменение энтропии будет определяться изменением энтропии нагревателя:

$$\Delta S_{\Sigma} = \Delta S_1 = \frac{Q}{T_1} = \frac{-100 \text{ Дж}}{1000 \text{ К}} = -0,1 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}.$$

Изменение энтропии отрицательно $\Delta S_{\Sigma} < 0$ – процесс термодинамически невозможен. Таким образом, является не возможным полностью превратить теплоту в работу, а вот обратный процесс протекает самопроизвольно – для него $\Delta S_{\Sigma} = +0,1 \text{ Дж/К}$, $\Delta S_{\Sigma} > 0$.



Для того, чтобы процесс превращения теплоты в работу стал термодинамически возможным должно выполняться условие: суммарная энтропия вселенной должна **увеличиваться** или, как крайний случай, должна равняться нулю. Для этого часть теплоты от нагревателя надо сообщить холодильнику (окружающей среде), а оставшуюся разницу можно превратить в работу.

Пусть нагреватель температурой $T_H=1000 \text{ К}$ отдал $Q_H=100 \text{ Дж}$ тепла рабочему телу (устройству превращающему теплоту в работу). Необходимо рассчитать какое минимальное количество тепла надо сообщить холодильнику, чтобы суммарная энтропия увеличилась. То есть должно выполняться условие:

$$|\Delta S_X| \geq |\Delta S_H| \Rightarrow \left| \frac{Q_X}{T_X} \right| \geq \left| \frac{Q_H}{T_H} \right| \Rightarrow \left| \frac{Q_X}{Q_H} \right| \geq \left| \frac{T_X}{T_H} \right|$$

$$Q_X \geq \left| \frac{Q_H \cdot T_X}{T_H} \right|.$$

Подставим исходные данные:

$$Q_X \geq \left| \frac{-100 \text{ Дж} \cdot 100 \text{ К}}{1000 \text{ К}} \right| \geq 10 \text{ Дж}$$

Таким образом, для того, чтобы превратить теплоту в работу необходимо, как минимум, 10 Дж энергии отдать холодильнику. Работа, которую можно получить будет составлять:

$$W \leq Q_H - Q_X \leq 100 \text{ Дж} - 10 \text{ Дж} \leq 90 \text{ Дж}$$

Доля теплоты, которую можно превратить в работу, как видно, зависит от температуры нагревателя (источника теплоты) и температуры холодильника. Чем сильнее отличаются эти температуры, тем полнее можно совершить превращение теплоты в работу.

Максимальный **коэффициент полезного действия** (КПД) тепловой машины будет равен:

$$\text{КПД} = \frac{Q_H - Q_X}{Q_H} \cdot 100\% \quad \text{или} \quad \text{КПД} = \frac{T_{\text{Нагр}} - T_{\text{Хол}}}{T_{\text{Нагр}}} \cdot 100\% \quad (1.40)$$

Найдем КПД паровой турбины, которая приводит генератор тока на тепловой электростанции. Температура перегретого пара (нагреватель) составляет 800К, температура холодильника 373К:

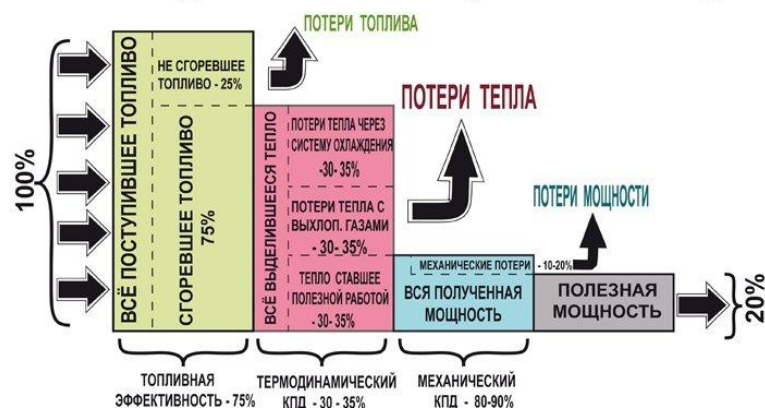
$$\text{КПД} = \frac{800 \text{ К} - 373 \text{ К}}{800 \text{ К}} \cdot 100\% = 53\%$$

Для двигателя внутреннего сгорания (ДВС) температура сгорающей топливо-воздушной смеси составляет примерно 3300К, а температура на входе в выпускной коллектор 1400К:

$$\text{КПД} = \frac{3300 \text{ К} - 1400 \text{ К}}{3300 \text{ К}} \cdot 100\% = 56\%$$

Однако реальный тепловой КПД современного ДВС составляет 30-35%, а с учетом механических потерь общий КПД современного ДВС составляет около 20-25%.

КПД И СТРУКТУРА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОТЕРЬ В ДВС



Энтропия является мерой необратимости превращения энергии, мерой ее рассеяния, мерой ее деградации.

Таким образом, энтропия характеризует условия, при которых запасается энергия: если энергия запасается при высокой температуре, ее энтропия относительно низка, а «качество» (способность превращаться в работу) этой энергии, напротив, высоко. С другой стороны, если такое же количество энергии запасается при низкой температуре, то энтропия велика, а ее качество низкое. Естественное изменение – это понижение «качества» энергии.

1.8. Состояние равновесия. Обратимые и необратимые процессы

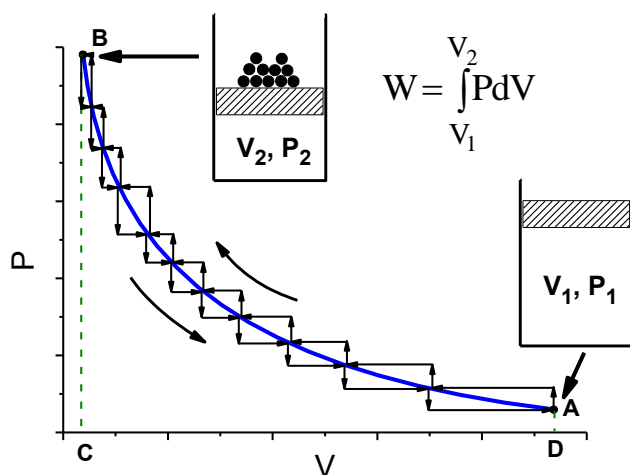
Система находится в состоянии термодинамического равновесия, если значение описывающих ее состояние параметров одинаково в любой точке системы и они остаются постоянными во времени.

Если температура, давление, количество веществ в любой точке системы постоянно и не изменяется во времени, то одновременно имеет место механическое, тепловое и химическое равновесие.

Химическое равновесие – динамическое. В состоянии химического равновесия концентрации участников реакции (исходных веществ и продуктов) остаются постоянными во времени, однако, в системе наблюдаются химические превращения исходных веществ в продукты и продуктов в исходные вещества. В состоянии химического равновесия скорости прямой и обратной реакций равны друг другу.

Обратимым процессом называется такой процесс, который можно провести в прямом и обратном направлениях без того, чтобы в системе и окружающей среде остались какие-либо изменения.

Термодинамически равновесным процессом называется процесс, который проходит через ряд бесконечно близких друг к другу состояний равновесия.



Равновесный процесс всегда является обратимым.

Все термодинамические функции для обратимого процесса принимают экстремальные значения. Например, работа, совершаемая при обратимом процессе, наибольшая – она называется максимальной работой.

Чтобы провести процесс обратимого его надо проводить бесконечно медленно.

Рассмотрим газ под поршнем, который находится в состоянии А (рисунок). Газ под поршнем характеризуется давлением P_1 и объемом V_1 . Если мы будем на

поршень бесконечно медленно помещать бесконечно легкие песчинки, то сжатие газа будет описываться линией АВ (синяя). Процесс будет проходить равновесно и обратимо. Он будет проходить через ряд бесконечно близких друг к другу состояний равновесия. Снимая бесконечно медленно песчинки мы проведем его в обратном направлении и работа (численно равна площади под линией) прямого процесса (сжатия) будет равна работе обратного процесса (расширения):

$$\left| \vec{W}_{обр} \right| = \left| \overset{\leftarrow}{W}_{обр} \right|.$$

Если вместо песчинок на поршень нагружать более тяжелые дробинки, то процесс сжатия будет описываться верхней ломаной линией и работа, которую необходимо затратить на сжатие (площадь под верхней ломаной линией) в этом случае будет больше, чем при равновесном проведении процесса.

Если теперь провести процесс в обратном направлении, снимая дробинки, то работа расширения будет равна площади под нижней ломаной линией – она будет меньше работы, чем при равновесном проведении процесса. Работа, которую можно получить от системы при проведении процесса необратимо всегда меньше работы, полученной при обратимом протекании процесса:

$$\left| W_{необр} \right| < \left| W_{обр} \right|.$$

Обратимые процессы являются идеализацией реальных процессов. Экспериментально к ним можно приблизиться, но нельзя достигнуть, так как невозможно, например, создать невесомый поршень, работающий без трения. Максимальная работа получается только в обратимом процессе. Это означает, что чем ближе система к равновесию, тем большую работу можно получить. При этом, чем ближе к обратимости данное изменение, тем медленнее производится работа, так как обратимое расширение, например, газа происходит бесконечно медленно, хотя и производит максимальное количество работы.

Необратимость и обратимость процесса определяются условиями и способом проведения данного процесса. Если горячее и холодное тела привести в контакт, то теплота переходит от горячего тела к холодному. Этот процесс идет до установления теплового равновесия, характеризуемого выравниванием температур обоих тел, и он необратим.

Химическая реакция взаимодействия водорода с кислородом будет необратимой, если ее провести «обычным способом», например, поджечь. Но эта реакция будет обратимой, если ее провести, например, в обратимо работающем электрохимическом элементе.

Необратимые самопроизвольные процессы протекают в направлении, которое приближает систему к состоянию равновесия. Кроме того, эти процессы связаны с передачей теплоты или беспорядочным движением

молекул. В сложном процессе если хотя бы одна стадия необратима, то и весь процесс в целом необратим. В реальных процессах часто такой стадией являются трение (разных видов), процессы теплопередачи или массопереноса (диффузии, конвекции), в связи с чем реально протекающие процессы будут всегда необратимыми.

Неравенства Клаузиуса

При протекании обратимых процессов в изолированной системе энтропия остается постоянной.

Теплота и работа любого необратимого процесса всегда меньше теплоты и работы обратимого процесса между теми же начальным и конечным состояниями процесса.

$$\delta Q_{\text{необр}} < \delta Q_{\text{обр}} \text{ или } Q_{\text{необр}} < Q_{\text{обр}};$$

$$\delta W_{\text{необр}} < \delta W_{\text{обр}} \text{ или } W_{\text{необр}} < W_{\text{обр}}.$$

Поэтому работу в обратимых процессах называют **максимальной работой**:

$$\delta W_{\text{обр}} = \delta W_{\text{max}}, W_{\text{обр}} = W_{\text{max}}.$$

Чем меньше работа, по сравнению с максимальной, тем более необратим процесс. Процессы, которые происходят без совершения работы, называются полностью необратимыми.

обратимый процесс	необратимый процесс
$dS = \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}$	$dS > \frac{\delta Q_{\text{необр}}}{T}$
$\Delta S = \frac{Q_{\text{необр}}}{T}$	$\Delta S > \frac{Q_{\text{необр}}}{T}$
$\oint \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} = 0$	$\oint \frac{\delta Q_{\text{необр}}}{T} < 0$

Объединенные выражения представляют **неравенства Клаузиуса**:

$$\boxed{dS \geq \frac{\delta Q}{T}; \oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0} \quad (1.41)$$

1. Изменение энтропии равно приведенной теплоте, сообщенной системе обратимым процессом, но больше приведенной теплоты, сообщенной необратимым процессом;
2. Сумма приведенных теплот, сообщенных системе в любом круговом процессе, должна быть меньше или равна нулю.

1.9. Третье начало термодинамики. Постулат Планка

Исходя из второго начала термодинамики, следует, что КПД близкий к 100% можно получить, если температура холодильника будет близка абсолютному нулю:

$$\text{КПД} = \frac{T_{\text{Нагр}} - T_{\text{Хол}}}{T_{\text{Нагр}}} \cdot 100\%$$

$$T_{\text{Хол}} \rightarrow 0 \text{ K} \Rightarrow \text{КПД} \rightarrow 100\%$$

Чем меньше температура холодильника, тем меньшее количество теплоты необходимо ему отдать, чтобы в результате **изменение энтропии** вселенной на протяжении всего цикла было **положительным**.

Существует предел понижения температуры. Этот естественный предел – нуль градусов в абсолютной шкале температур: $T = 0$ и $\text{КПД} = 100\%$.

Однако при использовании для достижения абсолютного нуля температуры с помощью холодильной машины необходимо совершить **бесконечное** число циклов ее работы. А это не возможно. Можно только приблизиться к нулю температур, но достигнуть нуля не возможно.

Третье начало термодинамики:

- **Абсолютный нуль температуры недостижим;**
- **Абсолютный нуль не может быть достигнут за конечное число циклов;**
- **При приближении к абсолютному нулю энтропия любой равновесной системы перестает зависеть от каких-либо термодинамических параметров, принимая для всех систем одно и тоже значение.**

Способов понижения температуры материального тела имеется достаточно много. Можно испарять жидкость с его поверхности, и она будет отнимать теплоту у тела. Можно резко расширять газ, находившийся под высоким давлением. Подобными методами доводят температуру до уровня нескольких градусов выше абсолютного нуля. Однако чтобы получить по-настоящему сверхнизкие температуры, приходится надолго подвешивать незначительное количество атомов вещества в сильных электростатических и магнитных полях. После этого "подвешенные" атомы обрабатываются лазерным лучом определенной длины волны, который сначала заставляет атомы испустить остатки энергии возбужденных электронов в виде световых квантов, а затем — разогнать атомы врозь, как бы распыскать их из аэрозольного баллончика. Именно так сегодня получают температуры порядка нескольких нанокельвинов ($1 \text{ нК} = 10^{-9} \text{ K}$).

Таким образом, теплоту можно превратить в работу (1-е начало), полностью это можно сделать только при абсолютном нуле температур (2-е начало), однако, абсолютный нуль не достигим (3-е начало).

1.10. Расчет изменения энтропии различных процессов

Нагревание твердого или жидкого вещества от T_1 до T_2

Отличительной особенностью процесса нагревания твердого или жидкого тела является то, что объем системы меняется незначительно, поэтому его можно считать постоянным.

Исходя из 1-го и 2-го начала термодинамики запишем:

$$\delta Q_P = C_P dT \text{ и } dS = \frac{\delta Q_P}{T};$$

$$dS = \frac{C_P dT}{T}; \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P dT}{T}.$$

Изменение энтропии при нагревании конденсированных систем (твердого или жидкого тела) от T_1 до T_2 :

а) процесс протекает при постоянном объеме ($V = \text{const}$) при $C_V = \text{const}$:

$$\Delta S = n \cdot C_V \ln \frac{T_2}{T_1}; \quad (1.42)$$

б) процесс протекает при постоянном давлении ($P = \text{const}$) при $C_P = \text{const}$:

$$\Delta S = n \cdot C_P \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (1.43)$$

Для различных процессов с идеальным газом:

Для изобарного процесса:

$$\Delta S = n \cdot C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + n \cdot R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.44)$$

Для изохорного процесса:

$$\Delta S = n \cdot C_P \ln \frac{T_2}{T_1} + n \cdot R \ln \frac{P_1}{P_2}. \quad (1.45)$$

Для изохорного процесса в изотермических условиях:

$$\Delta S = n \cdot R \ln \frac{P_1}{P_2}. \quad (1.46)$$

Для изобарного процесса в изотермических условиях:

$$\Delta S = n \cdot R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.47)$$

Изменение энтропии при взаимной диффузии двух идеальных газов:

Чтобы вычислить изменение энтропии при взаимной диффузии двух газов, нужно вычислить изменение энтропии каждого из газов при обратимом изотермном расширении от начального объема V_1 или V_2 до конечного ($V_1 + V_2$)

$$\Delta S_1 = n_1 \cdot R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} \text{ и } \Delta S_2 = n_2 \cdot R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \quad (1.48)$$
$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2.$$

Процесс фазового превращения

Отличительной особенностью процесса фазового перехода, протекающего обратимо, является то, что он всегда протекает при **постоянной температуре и давлении**.

Так как это изобарно-изотермический процесс ($p = \text{const}$ и $T = \text{const}$), то изменение энтропии можно рассчитать по уравнению:

$$\Delta S = n \cdot \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}}, \quad (1.49)$$

где $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ – теплоты фазового перехода; $T_{\text{ф.п.}}$ – абсолютная температура фазового перехода; n – количество вещества.

Для расчета **абсолютного** значения энтропии воспользуемся следствием из третьего начала термодинамики – **постулатом Планка**:

Энтропия индивидуального твердого вещества с идеальной кристаллической решеткой при абсолютном нуле температур равна нулю.

$$\lim_{T \rightarrow 0} S_0 = 0.$$

Таким образом, абсолютная энтропия идеального твердого тела будет равна:

$$\Delta S_T = \int_0^T \frac{C_p dT}{T}.$$

Для расчета абсолютной энтропии вещества, находящегося, например, в газообразном состоянии необходимо рассчитать изменение энтропии при нагревании вещества в твердом, жидком и газообразном состояниях, а также в процессе двух фазовых переходов:

$$S_T = 0 + \int_0^{T_{\text{пл.}}} \frac{C_{p,\text{тв.}} dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{пл.}}}{T_{\text{пл.}}} + \int_{T_{\text{пл.}}}^{T_{\text{кип.}}} \frac{C_{p,\text{ж.}} dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{кип.}}}{T_{\text{кип.}}} + \int_{T_{\text{кип.}}}^T \frac{C_{p,\text{г.}} dT}{T}.$$

1.11. Термодинамические функции

Большинство процессов химической технологии протекают при постоянном давлении и температуре, если они проводятся в открытых аппаратах, или при постоянном объеме и температуре, если они проводятся в закрытых аппаратах, например, в автоклавах. В таких реальных условиях проведения процесса (закрытых и открытых системах) изменение энтропии не может предсказать направленность и состояние равновесия процесса.

Поведение всякой термодинамической системы подчиняется действию двух факторов: **энтальпийного**, направляющего систему в сторону минимума тепловой энергии и **энтропийного**, отражающего движение системы в сторону максимальной максимального беспорядка, в сторону максимальной вероятности ее существования, в сторону уменьшения качества энергии. Если для изолированных систем критерием протекания процесса будет служить увеличение энтропии $\Delta S > 0$, то для закрытых и открытых систем необходимо учитывать действие двух этих факторов.

Способность системы совершать работу является одним из критериев возможности протекания самопроизвольных процессов:

$W > 0$ – самопроизвольный процесс;

$W < 0$ – несамопроизвольный процесс;

$W = 0$ – состояние термодинамического равновесия.

Согласно 1-му началу термодинамики:

$$\delta Q = dU + \delta W$$

Согласно 2-му началу термодинамики:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow T dS \geq \delta Q$$

W – полная работа. она складывается из полезной работы (W') и работы расширения ($p\Delta V$):

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

Полезная работа – вся работа, совершаемая системой за исключением работы расширения.

Объединим уравнения:

$$T dS \geq dU + PdV + \delta W' \quad (1.50)$$

Перегруппируем и получим **объединенное уравнение** 1-го и 2-го начал термодинамики:

$$\delta W' \leq T dS - dU - PdV \quad \text{или в интегральном виде} \quad W' \leq T \Delta S - \Delta U - P \Delta V$$

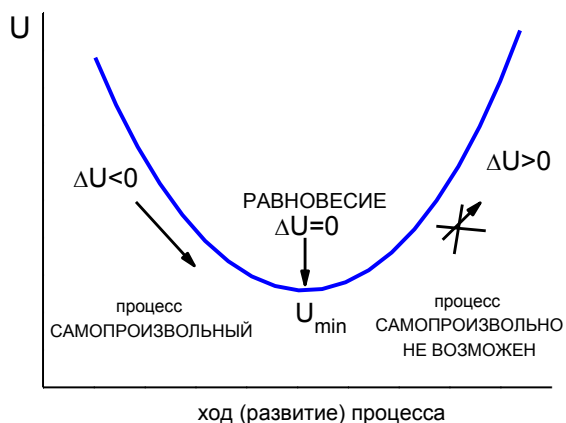
Если процесс проводить обратимо, то можно получить *максимальную*

полезную работу:

$$\delta W'_{\max} = TdS - dU - PdV \quad \text{или в интегральном виде} \quad W'_{\max} = T\Delta S - \Delta U - P\Delta V$$

Рассмотрим различные случаи проведения процесса.

1. Изохорно-изоэнтропные условия ($V, S = \text{const} \Rightarrow \Delta V=0$ и $\Delta S=0$).



В изохорных условиях полная работа равна полезной работе ($W'=W$), т.к. работа расширения не выполняется $P\Delta V=0$.

Объединенное уравнение примет вид:

$$\delta W \leq -dU$$

$$W_{\max} = -\Delta U$$

Критерием протекания самопроизвольного процесса в изохорно-изоэнтропных условиях является уменьшение внутренней энергии системы ($\Delta U < 0$).

В данных условиях процесс протекает в сторону экзотермического изохорного теплового эффекта.

В состоянии равновесия $\Delta U=0$.

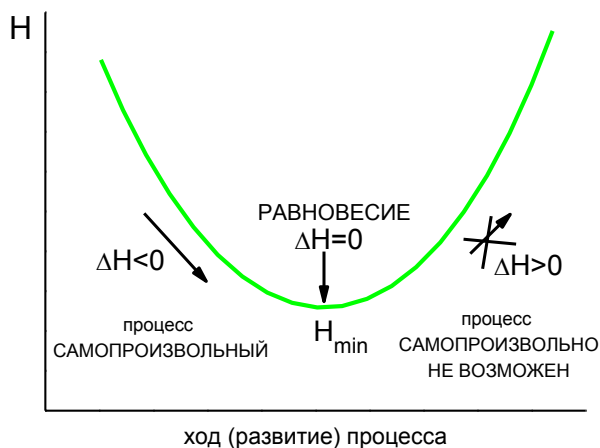
2. Изобарно-изоэнтропные условия ($P, S = \text{const} \Rightarrow \Delta S=0$).

Объединенное уравнение примет вид:

$$\delta W' \leq -dU - PdV$$

$$W'_{\max} = -\Delta U - P\Delta V$$

С учетом того, что $\Delta U + P\Delta V = \Delta H$ получим:



$$\delta W' \leq -dH$$

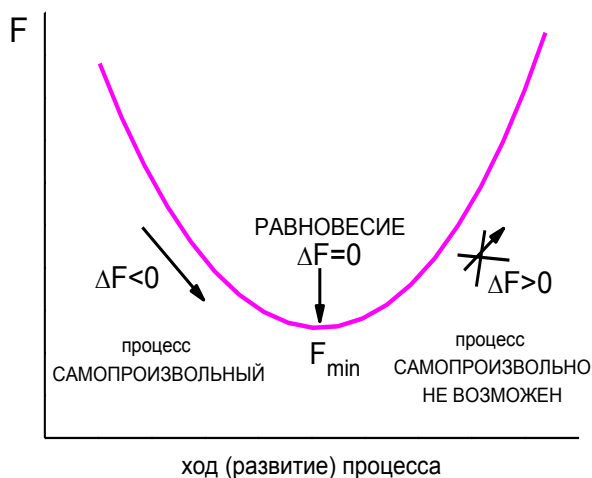
$$W'_{\max} = -\Delta H$$

Критерием протекания самопроизвольного процесса в изобарно-изоэнтропных условиях является уменьшение энтальпии системы ($\Delta H < 0$).

В данных условиях процесс протекает в сторону экзотермического изобарного теплового эффекта. В

состоянии равновесия $\Delta H=0$.

3. Изохорно-изотермические условия ($V, T = \text{const}$).



Объединенное уравнение примет вид:

$$\delta W \leq T dS - dU$$

$$W_{\max} = T\Delta S - \Delta U$$

С учетом того, что $\Delta U = U_2 - U_1$ и $\Delta S = S_2 - S_1$ получим:

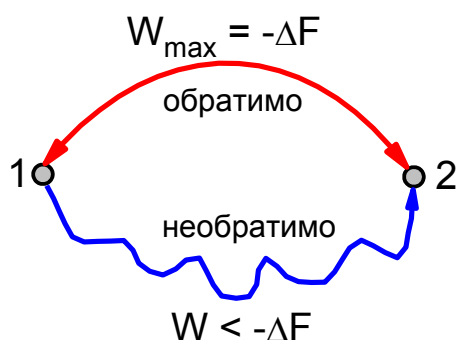
$$W_{\max} = (TS_2 - TS_1) - (U_2 - U_1)$$

$$W_{\max} = -[(U_2 - TS_2) - (U_1 - TS_1)]$$

Введем новую термодинамическую функцию:

$$F = U - TS$$

F – изохорно-изотермический потенциал или энергия Гельмгольца (свободная энергия Гельмгольца)



Таким образом, критерием протекания самопроизвольного процесса в изохорно-изотермических условиях (закрытая система) является изменение энергии Гельмгольца:

$$\delta W \leq -dF$$

$$W \leq -\Delta F$$

$$W_{\max} = -\Delta F$$

Самопроизвольный процесс в изохорно-изотермических условиях протекает, таким образом, в сторону уменьшения энергии Гельмгольца.

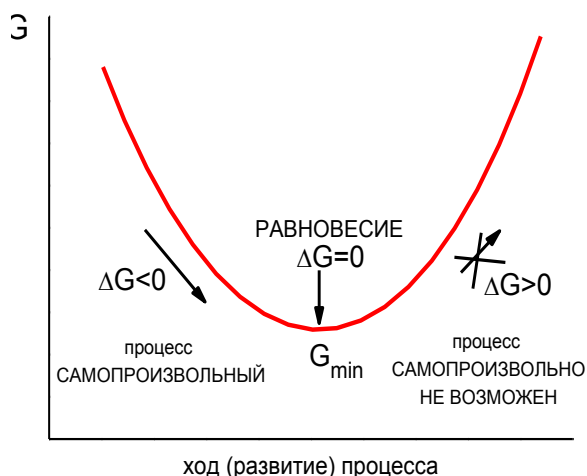
$\Delta F < 0$ – процесс самопроизвольный;

$\Delta F > 0$ – процесс несамопроизвольный;

В состоянии равновесия в изохорно-изотермических условиях энергия Гельмгольца стремится к минимальному значению: $F \rightarrow \min$ и $\Delta F = 0$.

Таким образом, изменение энергии Гельмгольца равно максимальной полезной работе, которую можно получить в изохорно-изотермических условиях протекания реакции.

4. Изобарно-изотермические условия ($P, T = \text{const}$).



Объединенное уравнение примет вид:

$$\delta W' \leq TdS - dU - PdV$$

$$W'_{\max} = T\Delta S - \Delta U - P\Delta V$$

С учетом того, что

$U + PV = H$; $\Delta H = H_2 - H_1$ и $\Delta S = S_2 - S_1$ получим:

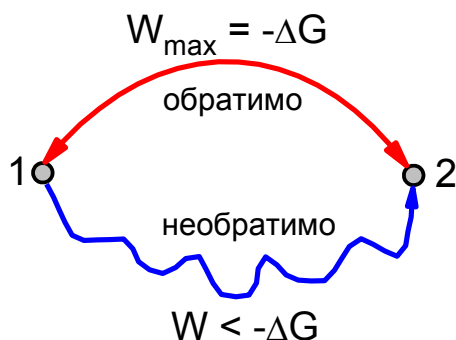
$$W'_{\max} = (TS_2 - TS_1) - (H_2 - H_1)$$

$$W'_{\max} = -[(H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1)]$$

Введем новую термодинамическую функцию:

$$G = H - TS$$

G – изобарно-изотермический потенциал или энергия Гиббса (свободная энергия Гиббса).



Таким образом, критерием протекания самопроизвольного процесса в изобарно-изотермических условиях (открытая система) является изменение энергии Гиббса:

$$\begin{aligned} \delta W' &\leq -dG \\ W' &\leq -\Delta G \\ W'_{\max} &= -\Delta G \end{aligned}$$

Самопроизвольный процесс в изобарно-изотермических протекает, таким образом, в сторону уменьшения энергии Гельмгольца:

$\Delta G < 0$ – процесс самопроизвольный;

$\Delta G > 0$ – процесс не самопроизвольный;

В состоянии равновесия: $G \rightarrow \min$ и $\Delta G = 0$.

Изменение энергии Гиббса – это максимальная полезная работа, которую можно получить от реакции, протекающего в изобарно-изотермических условиях.

Уравнение Гибба-Гельмгольца.

Одним из выдающихся достижений Джозайя-Уиланда Гиббса является то, что он перенес второе начало термодинамики на химические процессы.

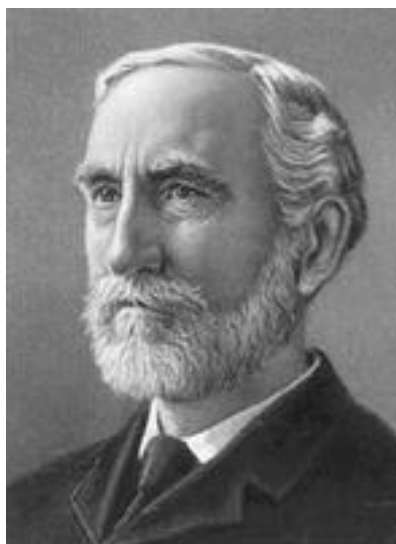
Джозайя Уиллард ГИББС (1839 – 1903) Американский физик и математик. Родился в Нью-Хейвене, штат Коннектикут. Он окончил Йельский университет.

В 1866–1869 гг. Гиббс продолжил образование в Сорбонне и Коллеж де Франс в Париже, в Берлинском и Гейдельбергском университетах. После возвращения в Нью-Хейвен возглавил кафедру математической физики Йельского университета и занимал её до конца жизни.

Первую работу в области термодинамики Гиббс представил Коннектикутской академии наук в 1872 г. Она называлась «Графические методы в термодинамике жидкостей» и была посвящена методу энтропийных диаграмм. Метод позволял графически представить все термодинамические свойства вещества и сыграл большую роль в технической термодинамике. Гиббс развил свои идеи в следующей работе – «Методы геометрического представления термодинамических свойств веществ при помощи поверхностей» (1873), введя трёхмерные диаграммы состояния и получив соотношение между внутренней энергией системы, энтропией и объемом.

В 1874–1878 гг. Гиббс опубликовал трактат «О равновесии гетерогенных веществ», идеи которого легли в основу химической термодинамики. В нем Гиббс изложил общую теорию термодинамического равновесия и метод термодинамических потенциалов, сформулировал правило фаз (ныне носящее его имя), построил общую теорию поверхностных и электрохимических явлений, обобщил принцип энтропии, применяя второе начало термодинамики к широкому кругу процессов и вывел фундаментальное уравнение, устанавливающее связь между внутренней энергией термодинамической системы и термодинамическими потенциалами. Полученные им уравнения позволяли определять направление химических реакций и условия равновесия для смесей любой сложности, а также для гетерогенных систем.

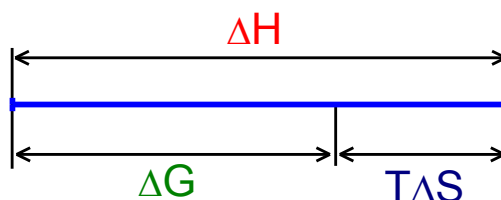
С его именем связаны такие понятия, как «парадокс Гиббса», «каноническое, микроканоническое и большое каноническое распределения Гиббса», «адсорбционное уравнение Гиббса», «уравнение Гиббса – Дюгема» и др. В трудах Гиббса проявились замечательно точная логика и тщательность в отделке результатов. В его работах до сих пор не обнаружено ни одной ошибки, все его идеи сохранились в современной науке.



Соотношения, которые показывают, какую максимальную полезную работу можно получить от химической реакции называются уравнениями Гиббса-Гельмгольца:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\ \Delta F &= \Delta U - T\Delta S \end{aligned} \quad (1.51)$$

Как следует из 2-го начала термодинамики, только часть теплоты (применительно к химической реакции - теплового эффекта) можно превратить в работу. Другая часть должна быть отдана окружающей среде для того, чтобы энтропия вселенной увеличилась. Только в этом случае от реакции можно получить работу, а следовательно, реакция будет протекать самопроизвольно:

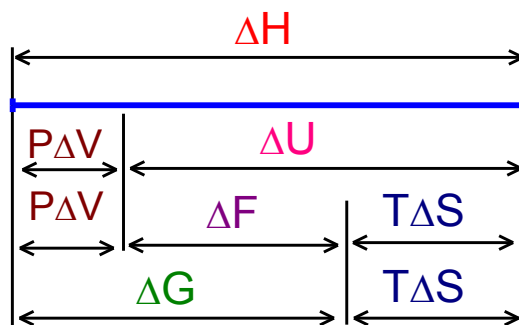


$T\Delta S$ – **связанная теплота**, т.е. та доля экзотермического теплового эффекта, которая не может быть превращена в работу.

Изменение энергии Гиббса отличается от изменения энергии Гельмгольца на величину работы расширения:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta F + P\Delta V \\ \Delta G &= \Delta F + \Delta nRT \end{aligned} \quad (1.52)$$

С учетом (1.15) и (1.52) получаем графическое соотношение между важнейшими термодинамическими функциями:



В зависимости от того, как изменяются ΔH и ΔS возможно несколько случаев протекания реакции:

1. Реакция экзотермическая, протекает с увеличением энтропии.

$\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0 \Rightarrow$ во всем диапазоне температур $\Delta G < 0$ – реакция протекает самопроизвольно.

2. Реакция эндотермическая, протекает с уменьшением энтропии.

$\Delta H > 0$ и $\Delta S < 0 \Rightarrow$ во всем диапазоне температур $\Delta G > 0$ – реакция не протекает самопроизвольно.

3. Реакция эндотермическая, протекает с ростом энтропии:

$\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0 \Rightarrow$ реакция протекает самопроизвольно $\Delta G < 0$, если $T > \left| \frac{\Delta H}{\Delta S} \right|$; при $T < \left| \frac{\Delta H}{\Delta S} \right|$ изменение энергии Гиббса становится положительным – реакция становится термодинамически невозможной.

4. Реакция экзотермическая, протекает с уменьшением энтропии.

$\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0 \Rightarrow$ при $T > \left| \frac{\Delta H}{\Delta S} \right|$ изменение энергии Гиббса становится положительным – реакция становится термодинамически невозможной;

при $T < \left| \frac{\Delta H}{\Delta S} \right|$ реакция протекает самопроизвольно $\Delta G < 0$ – в данной области температур уменьшение энтропии компенсируется выделением тепла в окружающую среду, что приводит к суммарному росту энтропии Вселенной и делает реакцию термодинамически возможной.

Расчет изменения энергии Гиббса

Приближенный расчет ΔG для химической реакции при заданной температуре проводится по двум приближениям Улиха.

1-е приближение Улиха основано на допущении, что при протекании химической реакции теплоемкость системы не изменяется $\Delta C_p = 0$. Расчет проводится на основании данных о стандартном тепловом эффекте и изменении стандартной энтропии, в соответствии с уравнением:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 \quad (1.53)$$

2-е приближение Улиха основано на допущении, что при протекании химической реакции изменение теплоемкости системы не зависит от температуры $\Delta C_p = \Delta a = \text{const}$:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0 - \Delta a \cdot T \cdot M_0, \quad (1.54)$$

где Δa – изменение коэффициента a эмпирической зависимости теплоемкости от температуры для реагирующих веществ; M_0 – коэффициент, зависящий только от температуры:

$$M_0 = \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} + 1.$$

Самый точный расчет ΔG_T^0 можно провести с помощью уравнения Тёмкина-Шварцмана:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0 - T(\Delta a \cdot M_0 + \Delta b \cdot M_1 + \Delta c \cdot M_2 + \Delta c' \cdot M_{-2}), \quad (1.55)$$

где M_0, M_1, M_2, M_{-2} – коэффициенты уравнения Тёмкина-Шварцмана, которые зависят только от температуры:

$$M_0 = \ln \frac{T}{298,15} + \frac{298,15}{T} + 1$$

$$M_n = \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{298,15^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{298,15^n}{n}, \text{ где } n \neq 0.$$

1.12. Химический потенциал

Химический потенциал является важнейшей термодинамической характеристикой индивидуального вещества в многокомпонентной системе.

Если в систему вводятся (или выводятся) какие-то вещества или в системе происходит химическая реакция, то термодинамические свойства системы U , H , F или G изменяются, так как при этом происходит перераспределение количеств отдельных компонентов. В общем случае оно сопровождается изменением энергии системы.

Рассмотрим, например, изменение энергии Гиббса, когда она является функцией не только температуры и давления, но и количества реагентов:

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

где n_1, n_2 – количества веществ, моль.

Частная производная энергии Гиббса по количеству (в моль) данного вещества (при постоянных P , T и количествах остальных компонентов) называется **химическим потенциалом**:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} \quad (1.56)$$

Химический потенциал (Гиббс, 1875) i -го компонента равен приращению энергии Гиббса при добавлении одного моля этого компонента при постоянной температуре и давлении к настолько большому количеству системы, чтобы состав ее практически не изменялся.

Так как химический потенциал всегда относится к 1 моль компонента, то его величина не зависит от общего количества веществ в системе. Химический потенциал – фактор интенсивности.

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

$$\mu_i = \bar{G}_i$$

При постоянстве давления и температуры (изобарно-изотермический процесс) энергия Гиббса системы складывается из частей, обусловленных компонентами данной системы:

$$G = \sum n_i \mu_i$$

Для 1 моль чистого вещества химический потенциал равен молярному значению энергии Гиббса:

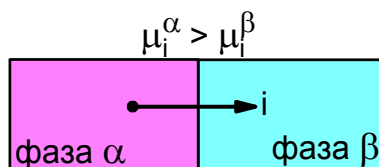
$$G = \mu$$

Химический потенциал это движущая сила в явлениях переноса вещества. Такой перенос происходит при фазовых переходах и при химических реакциях. Работу переноса i -го компонента записывают $dG_i = \mu_i dn_i$. Для химической реакции в целом происходит взаимосвязанное изменение масс всех

компонентов, поэтому полная работа перемещения масс запишется как:

$$dG = \sum \mu_i dn_i \quad (1.57)$$

При протекании фазовых превращений вещество самопроизвольно переходит из фазы, в которой его химический потенциал больше, в фазу, где его химический потенциал меньше. Равновесию соответствует равенство химических потенциалов компонента в фазах:



При установлении в системе равновесия $dG_{p,T} = 0$. Поэтому, условие равновесия в системе с переменным числом молей, при постоянных параметрах процесса (p и T), определяется равенством:

$$(\sum \mu_i dn_i)_{p,T} = 0 \quad (1.58)$$

Химический потенциал идеального газа зависит от давления:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \bar{P} \quad (1.59)$$

где μ_i^0 – стандартный химический потенциал при $P^0 = 101325$ Па; $\bar{P} = \frac{P}{P^0}$ – относительное давление.

В смеси реальных газов уравнения зависимости давления и объема более громоздки и неудобны для использования. Более простой способ вычисления химического потенциала от давления предложил Льюис. Он предложил сохранить вид зависимости химического потенциала реального газа от давления такой же, как и для идеального газа, но вместо давления использовать некоторую расчетную величину, зависящую от давления, которую он назвал *фугитивность (летучесть)*.

Фугитивность (f_i) — величина, связанная с реальным давлением ($f_i = \gamma_i \cdot P_i$), которую нужно подставить в выражение для химического потенциала идеального газа вместо давления, чтобы получить значение химического потенциала реального газа:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \bar{f}_i \quad (1.60)$$

где $\bar{f}_i = \frac{f_i}{f_i^0}$ – относительная фугитивность реального газа; $f_i^0 = P_i^0 = 10125$ Па – стандартная фугитивность реального газа, которая считается равной стандартному давлению.

Фугитивность имеет такую же размерность, как и давление, зависит от

температуры, давления и состава газовой смеси. Коэффициент фугитивности (γ_i) – безразмерная величина.

Фугитивность может быть как меньше давления, так и больше давления, то есть коэффициент фугитивности может быть меньше единицы и намного больше единицы. К использованию фугитивности вместо парциального давления приходится прибегать при высоких давлениях, например, при давлениях 5–10 МПа (50–100 атм). Коэффициенты фугитивности определяются экспериментально.

Методы расчёта фугитивности и коэффициента фугитивности чистых газов можно разделить на графические и аналитические.

К графическим методам относятся:

– расчёт фугитивности реального газа по экспериментальным данным об его объёме V при различных давлениях P . В координатах P - V строят изотермы для реального и идеального газов, начиная от низкого давления P_1 до давления P , при котором необходимо определить фугитивность. Площадь, заключённая между этими линиями, позволяет вычислить величину f при давлении P ;

– расчёт фугитивности чистого (индивидуального) газа по величине α – отклонения экспериментального объёма V_m реального газа от идеального ($V_{m,ид.} = RT/P$). Величина α определяется по соотношению:

$$\alpha = \frac{RT}{P} - V_m$$

Строят график в координатах $\alpha - P$ при заданной температуре и определяют площадь между кривой и осью абсцисс, которая равна интегралу $\int_0^P \alpha \cdot dP$. После этого используют формулу

$$RT \ln f = RT \ln P - \int_0^P \alpha \cdot dP,$$

откуда легко можно определить f .

Аналитические методы для расчёта фугитивности чистого газа включают в себя использование уравнений Ван-дер-Ваальса, Бертло, Битти-Бриджмена, а также такие понятия, как **критическое состояние** и некоторые постоянные, называемые **вириальными коэффициентами**, зависящими не только от природы газа, но и от температуры. Расчёт фугитивности чистого газа проводят также с использованием метода **соответственных состояний** (метода Ньютона), заключающегося в том, что уравнение состояния реального газа в обобщённой форме, если V , P , T будут выражены в долях критических величин (так называемые приведенный объём, приведенное давление и приведенная температура) не должны содержать индивидуальных постоянных, зависящих от природы газа. Так, в методе соответственных состояний утверждается, что некоторые из термодинамических свойств веществ при одинаковых значениях приведенных параметров должны быть одинаковыми. Метод соответственных состояний позволяет легко определять коэффициенты фугитивности, а также и фугитивность, если известны критическая температура и давление.

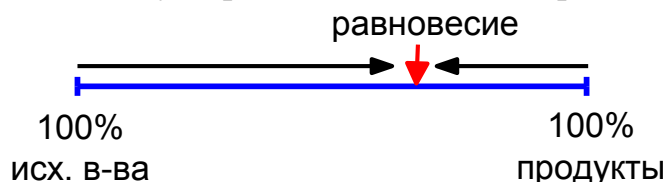
2. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

При протекании химической реакции через некоторое время устанавливается равновесное состояние (химическое равновесие), когда число молекул веществ, составляющих химическую систему, перестаёт изменяться и остаётся постоянным во времени при неизменных внешних условиях.

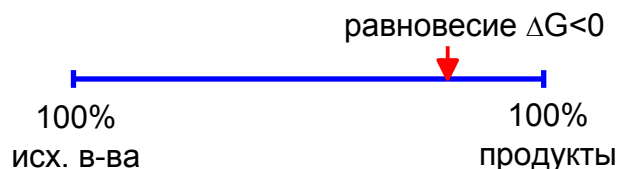
Химическое равновесие является *динамическим*. В состоянии равновесия химические превращения протекают одновременно в противоположных направлениях с одинаковой скоростью. При этом концентрации всех участников реакции (исходных веществ и продуктов) остаются постоянными во времени.

Химическое равновесие является *подвижным* – всякое внешнее влияние на систему приводит к изменению состояния равновесной системы. При прекращении внешнего воздействия система возвращается в свое исходное состояние.

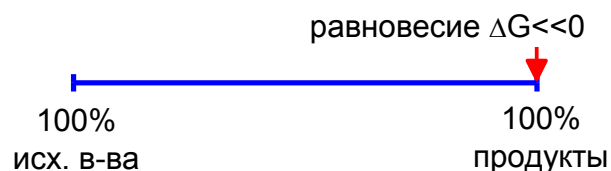
Состояние равновесия данной химической реакции может быть достигнуто при протекании реакции с двух противоположных сторон:



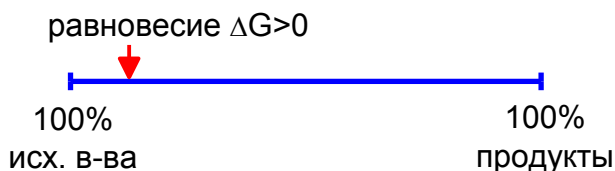
В зависимости от положения состояния равновесия можно выделить 4 случая (рис. 1):



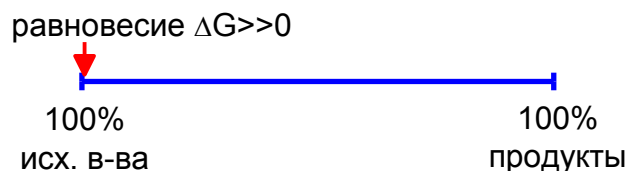
Равновесие смещено в сторону продуктов реакции. Выход продукта для таких реакций $ВП > 50\%$



Равновесие практически полностью смещено в сторону продуктов реакции. $ВП \rightarrow 100\%$. Такие реакции являются необратимыми.



Равновесие смещено в сторону исходных веществ. Выход продукта для таких реакций $ВП < 50\%$



Равновесие практически полностью смещено в сторону исходных веществ. $ВП \rightarrow 0\%$. О таких реакциях говорят, что они *не протекают*

Рис.2.1 Случаи положения состояния равновесия и выхода продуктов реакции в зависимости от величины и знака ΔG процесса.

Рассмотрим реакцию синтеза аммиака. Пусть исходные вещества вступают в реакцию в стехиометрических количествах (3 моль H_2 и 1 моль N_2). Через определенный промежуток времени реакция достигнет состояния равновесия (рис.2). Особенность данной реакции состоит в том, что $\text{ВП} < 100\%$. Равновесная смесь содержит, как продукт реакции аммиак, так и исходные вещества (азот и водород). После достижения равновесия состав реакционной смеси перестает изменяться.

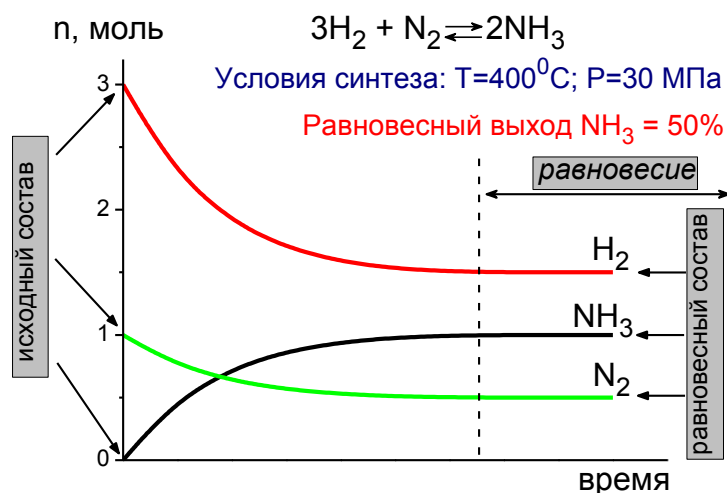


Рис.2.2 Изменение концентраций исходных веществ (H_2 и N_2) и продуктов (NH_3) в ходе реакции синтеза аммиака

ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС. "В состоянии равновесия отношение произведения равновесных концентраций продуктов к произведению равновесных концентраций исходных веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, есть величина постоянная, она называется КОНСТАНТОЙ РАВНОВЕСИЯ".

Для реакции $a\text{A} + b\text{B} = d\text{D} + f\text{F}$ запись закона действующих масс будет иметь следующий вид:

$$K = \frac{C_D^d \cdot C_F^f}{C_A^a \cdot C_B^b} \quad (2.1)$$

При данной температуре константа равновесия **не зависит от** исходного или равновесного состава реакционной смеси.

Константа равновесия **зависит от** температуры и способа записи уравнения реакции. Например, уравнение реакции образования йодоводорода может быть записано двумя способами:

для реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ запись константы равновесия имеет вид:

$$K_1 = \frac{C_{\text{HI}}^2}{C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{I}_2}}; \quad (2.2)$$

для реакции $\frac{1}{2}\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{I}_2 = \text{HI}$ запись константы равновесия имеет вид:

$$K_2 = \frac{C_{\text{HI}}}{C_{\text{H}_2}^{1/2} \cdot C_{\text{I}_2}^{1/2}}. \quad (2.3)$$

Таким образом, $K_1 = K_2^2$ или $K_2 = \sqrt{K_1}$.

2.1. Способы выражения констант равновесия



1. Стандартная константа равновесия (K^0).

Стандартная константа равновесия выражается через относительное парциальное давление компонентов в равновесной смеси \bar{P}_i .

$$\bar{P}_i = \frac{P_i}{101325 \text{ Па}} [\text{Атм.}] \text{ или } \bar{P}_i = \frac{P_i}{10^5 \text{ Па}} [\text{Бар}]$$

$$K^0 = \frac{\bar{P}_D^d \cdot \bar{P}_F^f}{\bar{P}_A^a \cdot \bar{P}_B^b} \quad (2.5)$$

Относительное давление безразмерная величина. Таким образом, стандартная константа равновесия **безразмерна**.

2. Константа равновесия (K_P), которая выражена через парциальные давления газов в равновесной смеси (P_i):

$$K_P = \frac{P_D^d \cdot P_F^f}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (2.6)$$

Размерность K_P зависит от записи уравнения химической реакции:

$$[K_P] = (\text{Па})^{\Delta n},$$

где Δn – это изменение числа моль газообразных веществ в ходе данной реакции – оно равно сумме стехиометрических коэффициентов у **газообразных** продуктов за вычетом суммы стехиометрических коэффициентов у **газообразных** исходных веществ.

$$\Delta n = (\sum n_i)_{\text{газы-продукты}} - (\sum n_i)_{\text{газы-исх.в-ва}}$$

В записи K_P принимают участие **только** вещества, которые находятся в

газообразном состоянии.

K_p связана со стандартной константой равновесия следующим соотношением:

$$K_p = K^0 (101325 \text{ Па})^{\Delta n}. \quad (2.7)$$

3. Константа равновесия (K_C), которая выражена через молярные концентрации веществ в равновесной смеси (C_i):

$$K_C = \frac{C_D^d \cdot C_F^f}{C_A^a \cdot C_B^b}. \quad (2.8)$$

Размерность K_C зависит от записи уравнения химической реакции и агрегатного состояния участвующих в реакции веществ. На практике, если все участники реакции находятся в конденсированном состоянии (например, в растворе), то в записи K_C принимают участие концентрации растворенных веществ, и размерность будет иметь вид:

$$[K_C] = \left(\frac{\text{моль}}{\text{м}^3} \right)^{\Delta \nu}, \quad (2.9)$$

где $\Delta \nu$ – это изменение числа моль веществ (растворенных веществ) в ходе данной реакции – оно равно сумме стехиометрических коэффициентов у продуктов за вычетом суммы стехиометрических коэффициентов у исходных веществ.

Если реакция протекает с участием газов, то в записи K_C принимают участие концентрации газообразных веществ и ее размерность будет:

$$[K_C] = \left(\frac{\text{моль}}{\text{м}^3} \right)^{\Delta n},$$

При этом K_p и K_C будут связаны друг с другом следующими соотношениями:

$$K_p = K_C \cdot (RT)^{\Delta n}. \quad (2.10)$$

4. Константа равновесия (K_n), которая выражена через количества веществ (в моль) в равновесной смеси (n_i):

$$K_n = \frac{n_D^d \cdot n_F^f}{n_A^a \cdot n_B^b}. \quad (2.11)$$

Размерность:

$$[K_n] = (\text{моль})^{\Delta\nu} \quad \text{или} \quad [K_n] = (\text{моль})^{\Delta n}.$$

5. Константа равновесия (K_x), которая выражена через мольные доли веществ в равновесной смеси (x_i):

$$K_x = \frac{x_D^d \cdot x_F^f}{x_A^a \cdot x_B^b} \quad (2.12)$$

Мольная доля (x_i) – это отношение количества данного вещества (в моль) к сумме количеств веществ в системе:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}.$$

Мольная доля безразмерна, следовательно K_x – безразмерна.

K_x связана с некоторыми другими константами равновесия следующими соотношениями:

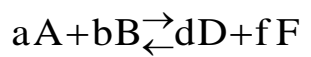
$$K_x = \frac{K_P}{(P)^{\Delta n}}, \text{ где } P - \text{общее давление в системе в момент равновесия};$$

$K_x = \frac{K_C}{(\sum C_i)^{\Delta n}}$, где $\sum C_i$ – сумма молярных концентраций веществ в равновесной системе.

Если $\Delta n = 0$, то $K^0 = K_P = K_C = K_n = K_x$.

2.2. Уравнение изотермы Вант-Гоффа

Пусть в системе протекает химическая реакция, в которой все реагирующие вещества являются газами:



Запишем выражение константы равновесия через равновесные парциальные давления газообразных участников реакции:

$$K_P = \frac{P_D^d \cdot P_F^f}{P_A^a \cdot P_B^b}.$$

Запишем выражение подобное предыдущему, однако, вместо равновесных

давлений в него будут входить давления газов реакционной смеси не находящейся в состоянии химического равновесия. Например, мы смешали газы А, В, D, F в произвольном соотношении и их парциальные давления в смеси составляют P'_A , P'_B , P'_D и P'_F .

$$K'_P = \frac{P_D'^d \cdot P_F'^f}{P_A'^a \cdot P_B'^b}.$$

Запишем **уравнение изотермы Вант-Гоффа** для изобарно-изотермических условий протекания химической реакции:

$$\Delta G_T = RT \ln K'_P - RT \ln K_P, \quad (2.13)$$

ΔG_T – это **изменение энергии Гиббса**, отнесенное к началу реакции или к любому состоянию реакционной системы вне состояния равновесия.

ΔG_T – **химическое сродство**, т.е. способность веществ вступать в химическую реакцию друг с другом в данных условиях проведения процесса.

Протекание самопроизвольного процесса в системе проходит в сторону уменьшения свободной энергии Гиббса или Гельмгольца ($\Delta G_T < 0$; $\Delta F_T < 0$). Через определенный промежуток времени свободная энергия системы достигает своего минимального значения и наступает состояние равновесия ($\Delta G_T = 0$; $\Delta F_T = 0$).

Из уравнения изотермы химической реакции (2.13) следует, что величина и знак изменения энергии Гиббса реакции зависят от относительных величин K'_P и K_P .

Рассмотрим три случая:

1. $K'_P < K_P$, следовательно $\Delta G_T < 0$ — процесс протекает в прямом направлении;
2. $K'_P = K_P$, следовательно $\Delta G_T = 0$ — реакция достигла состояния равновесия;
3. $K'_P > K_P$, следовательно $\Delta G_T > 0$ — процесс протекает в обратном направлении.

Чем отрицательней или положительней значение ΔG_T , тем дальше от состояния равновесия находится данная химическая реакция.

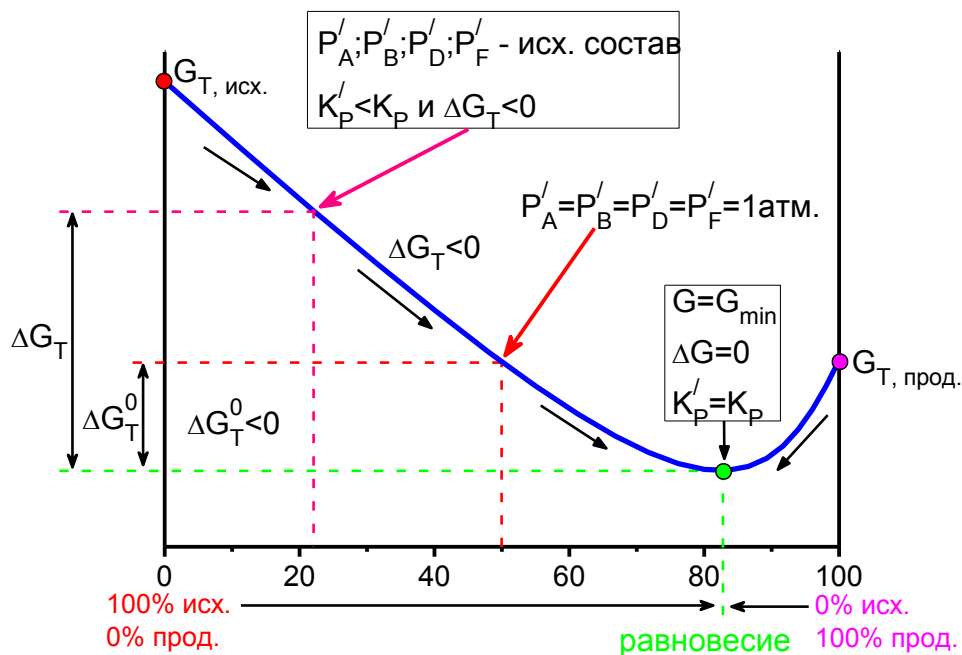


Рис. 2.3. Изменение энергии Гиббса в системе при протекании химической реакции, в которой все реагирующие вещества находятся в газообразном состоянии:



Таким образом, при помощи уравнения изотермы химической реакции можно расчетным путем предсказать направление реакции, если известны константа равновесия реакции и начальное содержание компонентов в системе.

Рассмотрим случай, когда исходные концентрации всех реагирующих веществ равны 1 атмосфере:

$$P'_A = P'_B = P'_D = P'_F = 1 \text{ атм.},$$

Тогда:

$$K'_P = 1 \text{ и } \ln(K'_P) = 0,$$

и уравнение изотермы (с учетом приведения в соответствие атм. и Па) примет вид:

$$\Delta G_T^0 = -RT \cdot \ln[K_P \cdot (101325 \text{ Па})^{-\Delta n}] \quad (2.14)$$

$$\boxed{\Delta G_T^0 = -RT \cdot \ln[K^0]} \quad (2.15)$$

ΔG_T^0 – стандартное сродство или стандартная энергия Гиббса; K^0 – стандартная константа равновесия. С учетом стандартной энергии Гиббса уравнение изотермы принимает вид:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \cdot \ln K_p \quad (2.16)$$

Таким образом, стандартное сродство (стандартная энергия Гиббса) – это изменение энергии Гиббса для условий, когда в реакционной системе присутствуют газообразные исходные вещества и продукты с парциальным давлением 1 атм. (смотри рис. 3).

Стандартной энергией Гиббса удобно пользоваться для приближенной оценки направления протекания реакции или для предсказания термодинамической возможности ее протекания в данном направлении, если начальные реальные условия при протекании реакции не сильно отличаются от стандартных (101325 Па и 298 К).

Практически с достаточно большой вероятностью можно считать, что: если $\Delta G_{298}^0 < -40$ кДж/моль, то реакция термодинамически возможна; если $\Delta G_{298}^0 > +40$ кДж/моль, то реакция термодинамически запрещена; если значение ΔG_{298}^0 находится в интервале между этими двумя значениями, то нужно сделать точный расчет по полному уравнению изотермы Вант-Гоффа (2.13).

Для реакций, протекающих в изохорно-изотермических условиях, например, для реакций в растворе уравнение изотермы Вант-Гоффа имеет вид:

$$\Delta F_T = RT \ln K_C' - RT \ln K_C \quad (2.17)$$

$$\text{где } K_C' = \frac{C_D^{/d} \cdot C_F^{/f}}{C_A^{/a} \cdot C_B^{/b}} \text{ и } K_C = \frac{C_D^d \cdot C_F^f}{C_A^a \cdot C_B^b}.$$

2.3. Уравнение изобары Вант-Гоффа. Влияние температуры на состояние равновесия химической реакции

На состояние равновесия системы можно оказывать влияние, изменяя внешние условия. Основными факторами влияния на равновесие химической реакции является температура, общее давление в системе, наличие инертных газов.

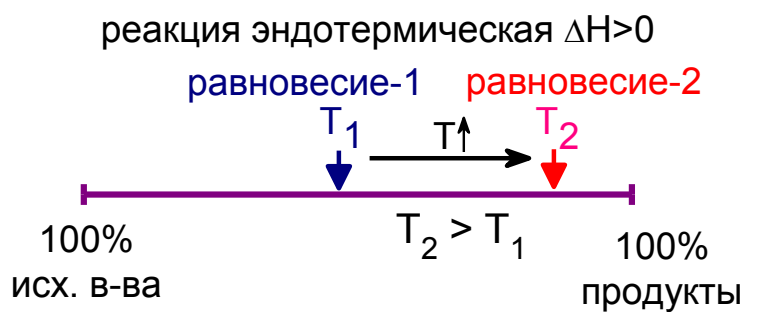
Количественно влияние температуры на состояние равновесия выражается уравнением **изобары Вант-Гоффа**:

$$\left(\frac{d \ln K_p}{dT} \right)_P = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (2.18)$$

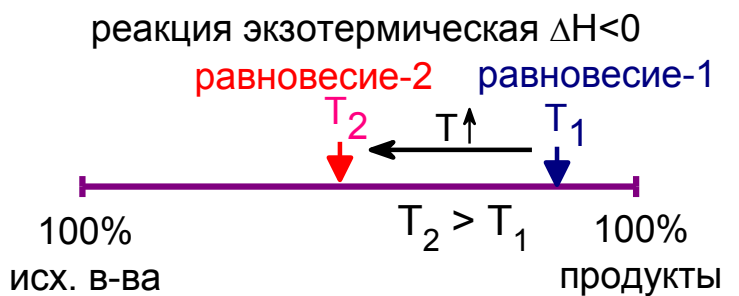
Для изохорных условий проведения реакции можно записать уравнение изохоры:

$$\left(\frac{d \ln K_C}{dT} \right)_V = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (2.19)$$

Если реакция является эндотермической (протекает с поглощением тепла, $\Delta H > 0$), то $\left(\frac{d \ln K_P}{dT} \right)_P > 0$, следовательно при повышении температуры константа равновесия будет расти и равновесие будет смещаться в сторону продуктов реакции. Выход продуктов будет расти ($\Delta H > 0 \Rightarrow T \uparrow \Rightarrow K_P \uparrow$ и $ВП \uparrow$):



Для экзотермической реакции (выделение тепла, $\Delta H < 0$) $\left(\frac{d \ln K_P}{dT} \right)_P < 0$, следовательно при повышении температуры константа равновесия будет уменьшаться, равновесие будет смещаться в сторону исходных веществ, выход продукта реакции будет уменьшаться ($\Delta H < 0 \Rightarrow T \uparrow \Rightarrow K_P \downarrow$ и $ВП \downarrow$):



На практике уравнение изобары (изохоры) применяют в интегральном виде. При интегрировании определенным интегралом получаем, так называемое, уравнение изобары для двух температур:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H (T_2 - T_1)}{R \cdot T_2 \cdot T_1} \quad (2.20)$$

Зная тепловой эффект реакции (ΔH) и константу равновесия при одной температуре можно рассчитать константу равновесия для другой температуры.

При интегрировании неопределенным интегралом получают уравнение

изобары (изохоры) в линейном виде:

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const} \quad (2.21)$$

Графическая зависимость, построенная в координатах $\ln K - 1/T$, представляет собой прямую, угловой коэффициент которой равен $-\frac{\Delta H}{R}$.

2.4. Влияние давления на состояние равновесия химической реакции

Если в реакции принимают участие газы (идеальные газы), то величина константы равновесия K_p не будет зависеть от общего давления в системе (свойство константы равновесия), однако, при этом будет зависеть от давления K_x , т.е. будет изменяться состав равновесной смеси. Влияние общего давления на состояние равновесия выражается уравнением Планка:

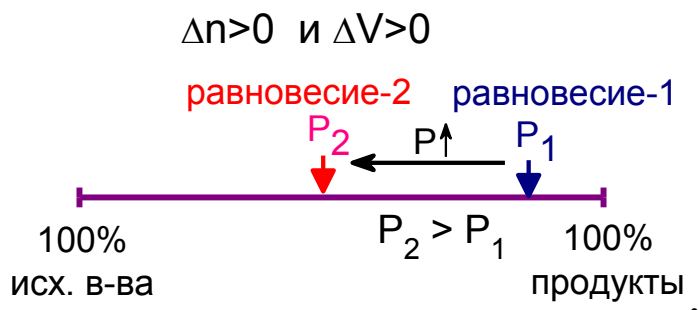
$$\left(\frac{d \ln K_x}{dP} \right)_T = -\frac{\Delta n}{P} \quad \text{или} \quad \left(\frac{d \ln K_x}{dP} \right)_T = -\frac{\Delta V}{RT}$$

Связь K_x и общего давления может быть выражена из связи констант равновесия K_p и K_x :

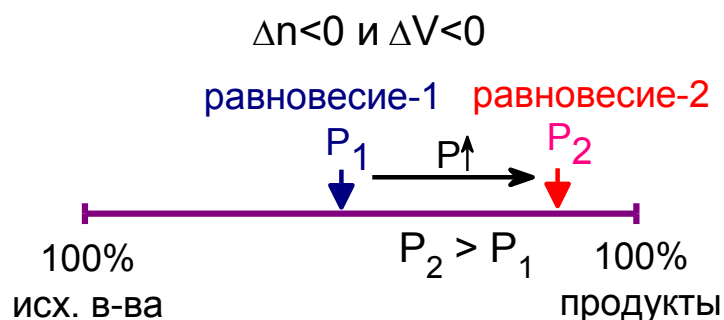
$$K_x = \frac{K_p}{P^{\Delta n}}.$$

Здесь возможны три случая:

1. Реакция протекает с увеличением числа моль газообразных веществ ($\Delta n > 0$ и $\Delta V > 0$). В этом случае повышение общего давления смещает равновесие в сторону исходных веществ (K_x уменьшается):



2. Реакция протекает с уменьшением числа моль газообразных веществ ($\Delta n < 0$ и $\Delta V < 0$). В этом случае повышение общего давления смещает равновесие в сторону продуктов реакции (K_x и ВП растут):



3. Реакция протекает без изменения числа молей газообразных веществ ($\Delta n = 0$ и $\Delta V = 0$). В этом случае повышение общего давления не влияет на равновесие реакции (K_x и ВП не изменяются).

2.5. Влияние присутствия инертных газов на состояние равновесия химической реакции

В данном случае под термином «инертные газы» понимают любые газы, которые не принимают участие в данной химической реакции.

Введение инертных газов действует подобно понижению общего давления:

1. Реакция протекает с увеличением числа молей газообразных веществ ($\Delta n > 0$ и $\Delta V > 0$). В этом случае введение инертных газов смещает равновесие в сторону продуктов реакции (ВП растет);
2. Реакция протекает с уменьшением числа молей газообразных веществ ($\Delta n < 0$ и $\Delta V < 0$). В этом случае введение инертных газов смещает равновесие в сторону исходных веществ (ВП уменьшается);
3. Реакция протекает без изменения числа молей газообразных веществ ($\Delta n = 0$ и $\Delta V = 0$). В этом введение инертных газов не влияет на равновесие реакции (ВП не изменяется).

2.6. Принцип Ле Шателье-Брауна

Принцип позволяет качественно предсказать действие различных факторов на состояние равновесия.

"Если на систему, которая находится в состоянии динамического (подвижного) равновесия подействовать извне, то система сместит равновесие в сторону компенсации (уменьшения) данного внешнего воздействия."

Принцип был сформулирован Ле Шателье в 1884 году и в 1887 году был обоснован немецким физиком Карлом Фердинандом Брауном (1850 - 1918).

Иными словами: если нагревать равновесную систему (подводить теплоту), то система сместит свое равновесие в сторону эндотермического процесса, т.е.

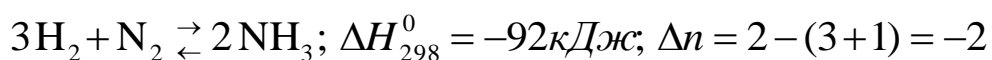
процесса, протекающего с поглощением теплоты. Если повышать общее давление равновесной системы, то равновесие сместится в сторону уменьшения количества газообразных веществ, чтобы скомпенсировать повышение давления.

Анри Луи Ле Шателье (1850 - 1936). Французский физико-химик и металлург. Родился 8 октября 1850 в Париже. Учился в Коллеж Роллан в Париже и в Политехнической школе. Образование завершил в 1872 в Высшей горной школе. Работал горным инженером в Алжире и Безансоне. С 1877 по 1919 – профессор Парижской высшей горной школы, с 1898 по 1907 – профессор кафедры общей химии в Коллеж де Франс, с 1907 по 1925 – профессор Парижского университета. Большинство работ Ле Шателье связаны с решением прикладных проблем. В 1881 совместно с М.Бертло и Ф.Малларом он занялся исследованием процессов воспламенения, горения и взрыва. Эти исследования привели его к созданию оригинального способа определения теплоемкостей газов при высоких температурах. Изучая процессы, протекающие в доменных печах, и сталкиваясь с необходимостью измерения высоких температур, он в 1886 разработал простой и точный пирометр, оптический прибор, измеряющий температуру раскаленных тел по цвету их свечения. ЛеШателье усовершенствовал методику исследования металлов и сплавов и создал металлографический микроскоп (1897), с помощью которого можно было изучать строение непрозрачных объектов. В 1884 сформулировал принцип динамического равновесия, носящий теперь его имя.



Рассмотрим действия принципа Ле-Шателье на примере реакции синтеза аммиака.

Реакция синтеза аммиака является экзотермической ($\Delta H < 0$) и протекает с уменьшением количества газообразных веществ ($\Delta n < 0$):



С точки зрения термодинамики (принцип Ле-Шателье) выход продукта экзотермической реакции (аммиака) повышается с понижением температуры, однако при этом резко уменьшается скорость реакции, и как следствие, общая производительность колонны синтеза. Необходимо отметить, что процесс синтеза аммиака ведут в присутствии гетерогенного железного катализатора, оптимальная температура работы которого находится в интервале 400 – 500 °С. Повышение давления в системе приводит к сдвигу равновесия в сторону продукта – аммиака. Поэтому идут на компромисс: выход продукта при повышении температуры падает, но зато резко уменьшается время достижения равновесной концентрации. Учитывая тот факт, что реакция синтеза аммиака обратима, полного превращения азота и водорода в аммиак за время их однократного прохождения через аппарат не происходит. Для более полного использования реагентов применяют многократную циркуляцию азото-водородной смеси через колонну синтеза. Все современные схемы синтеза аммиака являются циркуляционными, предусматривающими выделение аммиака и возвращение непрореагировавшей азото-водородной смеси в цикл.

синтеза.

Агрегаты для синтеза аммиака в зависимости от применяемого давления можно разделить на три группы:

1. Низкого давления (10-15 МПа) и сравнительно низкой температуры (400°C), в качестве катализатора применяли комплексную соль, содержащую цианид железа, выход аммиака составлял 8-13%;
2. Среднего давления (25-40 МПа) и температуры $420-500^{\circ}\text{C}$, применяют плавленый железный катализатор;
3. Высокого давления (50-100 МПа), которые были распространены в середине XX столетия и обеспечивали высокую, (до 40%) степень превращения азото-водородной смеси в аммиак.

Наиболее распространённым на сегодняшний день является способ получения аммиака при средних давлениях.

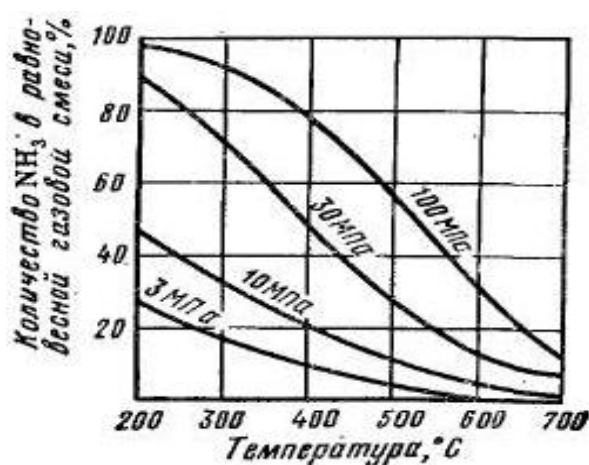


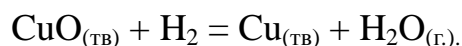
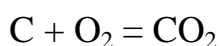
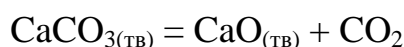
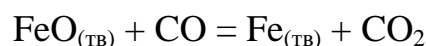
Рис.2 4. Количество аммиака в равновесной смеси в зависимости от давления и температуры процесса

Так, на рис 2.4 приведена зависимость количества аммиака в равновесной смеси от давления и температуры процесса. При $T=450^{\circ}\text{C}$ и $P=10$ МПа в равновесной газовой смеси содержится всего 16% NH_3 , при давлении 30 МПа равновесный выход аммиака уже составляет 36%, а при 100 МПа – 70%. Но влияние давления на фактический выход аммиака характеризуется затухающей кривой, поэтому применять очень высокие давления экономически и технологически невыгодно.

2.7. Гетерогенные химические равновесия

Гетерогенными химическими равновесиями называются равновесные состояния для реакций между веществами, находящимися в различных фазах. Если при этом конденсированные фазы являются чистыми индивидуальными веществами, то давление насыщенного пара этих веществ можно считать зависящим только от температуры.

Примером гетерогенных реакций могут служить реакции восстановления оксидов металлов водородом или CO , реакция окисления углерода, разложения карбонатов и многие другие:



Если газы, участвующие в реакциях подчиняются законам идеальных газов

(низкие давления), то константы равновесия реакций выражают через парциальные давления газов:

$$K_P = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}};$$

$$K_P = P_{CO_2};$$

$$K_P = \frac{P_{CO_2}}{P_{O_2}};$$

$$K_P = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}.$$

Необходимо отметить, что в записи K_P принимают участие только парциальные давления газообразных веществ.

В случае разложения твердого вещества с образованием газообразных продуктов константа равновесия равна парциальному давлению газообразного продукта – это давление называется давлением диссоциации и оно постоянно для данной температуры:



$$K_P = P_{H_2O}.$$

Температура, при которой давление диссоциации равно 101325 Па, называется **температурой разложения**. Например, запись константы равновесия для реакций разложения карбонатов кальция, магния, стронция записывается одинаково:

$$K_P = P_{CO_2},$$

но величина её различается, т.к. химические потенциалы $CaCO_{3(тв)}$ и $CaO_{(тв)}$; $MgCO_{3(тв)}$ и $MgCaO_{(тв)}$, $SrCO_{3(тв)}$ и $SrO_{(тв)}$ различны, соответственно и изменение энергии Гиббса для таких реакций будет также различным.

3. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Вещества, образующие термодинамическую систему, могут находиться в трех агрегатных состояниях: **твердом, жидком и газообразном**. Термодинамическая система, внутри которой нет поверхностей раздела, отделяющих разные по свойствам части систем, называется **гомогенной системой**. Примеры таких систем: смесь газов, истинные растворы, кристаллы индивидуальных веществ, твёрдые растворы. Термодинамическая система, состоящая из различных по своим свойствам частей, т.е. внутри которой имеются поверхности раздела, отделяющие разные по свойствам части систем, называется **гетерогенной системой**. Примерами таких систем могут быть: смесь нескольких кристаллических веществ, насыщенные растворы солей в

воде, смесь нерастворимых друг в друге жидкостей (бензол-вода), толуол и его пар. **Гетерогенная система** состоит из отдельных **фаз**.

При определенной температуре вещество переходит из одного агрегатного состояния в другое. Такие переходы протекают без изменения химического состава, и называется **фазовым переходами** или **фазовыми превращениями**.

Фазовые превращения могут протекать как в равновесных, так и в неравновесных условиях. Если рассматривается гетерогенная система, в которой нет химического, а имеются лишь фазовые переходы, то при постоянной температуре и давлении ($T, P = \text{const}$) в системе устанавливается **фазовое равновесие**. В состоянии фазового равновесия в системе остаются постоянными массы (количества) равновесных фаз. Если, например, вода при определенной температуре испаряется из открытого сосуда, то такой процесс фазового перехода будет протекать в **неравновесных условиях** до тех пор, пока не исчезнет последняя капля воды. Если сосуд будет закрытым, то в системе через определенное время установится равновесие: над поверхностью воды установится определенная концентрация ее паров, которая характеризуется величиной давления насыщенного пара ($P_{0,1}$).

Согласно Эренфесту, **фазовый переход первого рода** – равновесный переход вещества из одной фазы в другую, при котором скачкообразно изменяются первые производные от энергии Гиббса по температуре и давлению (энтропия и объём), например, кипение жидкости. В таких системах возможно существование метастабильных состояний, например, переохлажденной жидкости. В случае равновесного **фазового перехода** вещества из одной фазы в другую, в котором скачкообразное изменение претерпевают только **вторые производные** от энергии Гиббса по температуре и давлению, т.е. при **фазовом переходе второго рода** скачкообразно изменяется теплоёмкость, коэффициент объёмного расширения, сжимаемость. Для фазового перехода второго рода невозможно существование метастабильных состояний, каждая фаза может существовать только в определённой температурной области, например, переход жидкого гелия в сверхтекучее состояние, железа из ферромагнитного в парамагнитное состояние, металла из обычного в сверхпроводящее состояние.

Различают следующие фазовые переходы:

Твердая фаза \rightarrow жидкость, $\Delta H > 0$

(плавление)

Жидкость \rightarrow твердая фаза, $\Delta H < 0$

(кристаллизация)

Жидкость \rightarrow газ (пар), $\Delta H > 0$

(испарение, кипение)

Газ (пар) \rightarrow жидкость, $\Delta H < 0$

(конденсация)

Твердая фаза \rightarrow газ (пар), $\Delta H > 0$

(сублимация, возгонка)

Газ (пар) \rightarrow твердая фаза, $\Delta H < 0$

(десублимация)

Твердая фаза- $\alpha \leftrightarrow$ твердая фаза- β

(полиморфные превращения)

Процессы **плавления, испарения и сублимации** протекают с поглощением

тепла (эндотермические), а процессы кристаллизации, конденсации и десублимации сопровождаются выделением тепла (экзотермические).

Фазовые равновесия характеризуются числом компонентов, фаз и термодинамических степеней свободы.

Число фаз (Ф) – число гомогенных (однородных) частей гетерогенной системы, ограниченных поверхностью раздела и характеризующихся одинаковыми во всех точках физическими и химическими свойствами.

Компонентом называется такая химически однородная составляющая часть системы, которая может быть выделена из системы и существовать вне неё.

Числом компонентов (К) называется наименьшее число индивидуальных химических веществ, которых необходимо и достаточно для образования всех фаз равновесной системы.

Необходимо различать общее число индивидуальных химических веществ, входящих в какую-либо систему и наименьшее их число, необходимое для образования этой системы.

Число компонентов не равно числу составляющих частей лишь в тех случаях, когда между последними происходят химические взаимодействия (реакции) и устанавливается равновесие. В этом случае число компонентов равно числу составляющих частей системы минус число уравнений, связывающих концентрации составляющих частей при равновесии. В этом случае число компонентов всегда меньше числа веществ в равновесной системе.

Для реакции $2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$ можно записать два уравнения:

$$K_p = \frac{P_{H_2} \cdot P_{I_2}}{P_{HI}^2} \text{ и } P_{H_2} = P_{I_2},$$

следовательно $K = 3 - 2 = 1$ – этим компонентом является HI.

Для реакции $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ можно записать только одно уравнение

$$K_p = \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2} \cdot P_{I_2}},$$

следовательно $K = 3 - 1 = 2$ – это H_2 и I_2 .

По числу компонентов системы делятся на однокомпонентные ($K=1$), двухкомпонентные ($K=2$), трехкомпонентные ($K=3$) и т.д.

Термодинамической степенью свободы или вариантностью (С) системы называется число параметров (температура, давление...), которые можно менять независимо друг от друга, не изменяя при этом числа и вида фаз в системе.

Для системы, находящейся в состоянии фазового равновесия число термодинамических степеней свободы связывается с числом независимых компонентов и числом равновесных фаз соотношением, которое называется *правилом фаз Гиббса*.

Правило фаз Гиббса (1876 г.): число степеней свободы равновесной термодинамической системы, на которую из внешних факторов влияет только температура и давление, равно числу независимых компонентов минус число фаз плюс два:

$$C = K - \Phi + 2, \quad (3.1)$$

Если на систему мы можем влиять, изменяя n внешних факторов, то правило фаз можно записать в более универсальном виде:

$$C = K - \Phi + n \quad (3.2)$$

Например, если система находится в автоклаве, то на нее можно влиять, изменяя, независимо друг от друга, два параметра – температуру и давление. При этом $n = 2$. Если система находится в открытом сосуде, то мы можем влиять на нее, изменяя только один параметр – температуру (нагревая или охлаждая), а второй (давление) будет постоянен и будет определяться атмосферным давлением. В этом случае $n = 1$.

В зависимости от числа степеней свободы системы бывают:

- невариантными ($C = 0$);
- моновариантными ($C = 1$);
- бивариантными или дивариантными ($C = 2$).

3.1. Диаграммы состояния однокомпонентной системы

Любое фазовое превращение протекает только при соблюдении определенных условий. Фазовый переход характеризуется своей температурой, зависящей от природы вещества и внешнего давления.

Графическая зависимость температуры фазовых превращений от давления для индивидуального химического вещества носит название «диаграммы состояния однокомпонентной системы».

Для однокомпонентной системы, на которую воздействуют независимо друг от друга два параметра, правило фаз Гиббса будет иметь вид:

$$C = 1 - \Phi + 2 \text{ или } C = 3 - \Phi.$$

Для большинства веществ вид диаграммы состояния носит характер, который приведен на рис. 1.

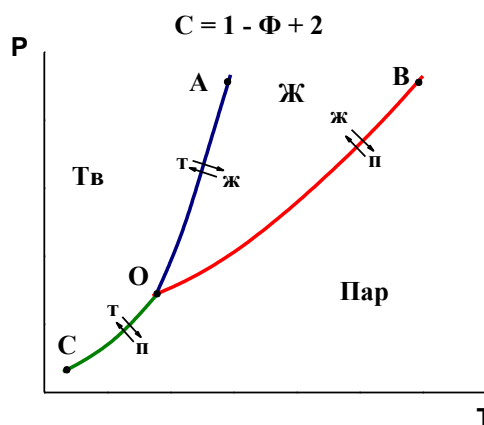


Рис.3.1 Типичный вид диаграммы состояния однокомпонентной системы

Линии на диаграмме ОА, ОВ, ОС являются границами трех областей, в которых система находится в гомогенном состоянии ($\Phi=1$):

область СОА – система представляет твердую (кристаллическую) фазу;

область АОВ – система находится в жидком агрегатном состоянии;

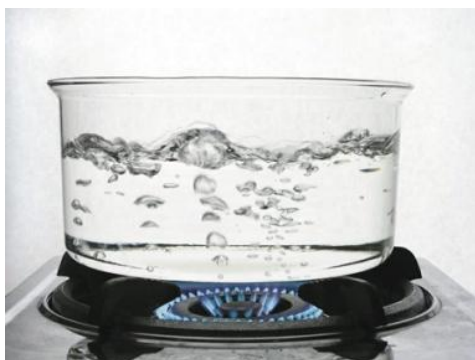
область СОВ – система находится в виде пара (газа).

На линиях ОА, ОВ, ОС система гетерогенна ($\Phi=2$), здесь наблюдаются фазовые переходы или фазовые равновесия:

- линия АО – это линия плавления;
- линия СО – это линия возгонки;
- линия ОВ – это линия кипения.

3.2. Особенности процессов кипения, возгонки и плавления

Кипение



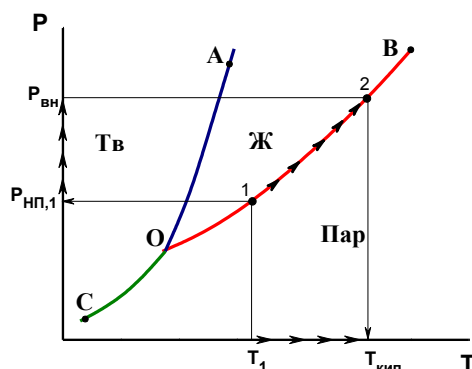
Кипение это процесс (явление) интенсивного превращения жидкости в пар, которое происходит не только с поверхности, но и из объема жидкости. Кипение сопровождается характерным звуком и выделением пара из объема жидкости (бурлением). Кипение, как и испарение, является одним из способов парообразования. В отличие от испарения, кипение может происходить лишь при определённой температуре и давлении. Испарение наблюдается при любой температуре существования жидкости, но только с ее поверхности (зеркала жидкости). Обратный процесс испарению называется "конденсация".

Испарение и конденсация — неравновесные процессы, они происходят до тех пор, пока не установится локальное равновесие (если установится),

причём жидкость может полностью испариться, или же прийти в равновесие со своим паром, когда из жидкости выходит столько же молекул, сколько возвращается. Пар, находящийся в равновесии с жидкостью называется "насыщенным паром" и характеризуется своим парциальным давлением.

Условие кипения жидкости: жидкость кипит, когда давление ее насыщенных паров становится равным внешнему давлению.

Рассмотрим линию ОВ на диаграмме состояния, которая является зависимостью давления насыщенного пара жидкости от температуры:



Пусть температура жидкости T_1 , а внешнее давление $P_{вн}$. При температуре T_1 давление насыщенного пара над поверхностью жидкости составляет $P_{нп,1}$. Жидкость при данной температуре не кипит, т.к. не выполняется условие кипения ($P_{нп,1} < P_{вн}$). Для того чтобы жидкость начала кипеть необходимо ее нагреть. Нагревание будет приводить к увеличению давления насыщенного пара жидкости. При нагревании давление насыщенного пара будет двигаться из точки 1 по линии ОВ (по стрелкам). Как только давление насыщенного пара станет равным внешнему давлению $P_{нп,2} = P_{вн}$ жидкость закипит. Температура кипения будет $T_{кип}$.

Таким образом, линия ОВ отражает зависимость, с одной стороны, давления насыщенного пара жидкости от температуры, а с другой стороны, зависимость температуры кипения жидкости от внешнего давления.

Так как с ростом температуры для всех веществ в жидком состоянии наблюдается увеличение величины давления насыщенного пара, то и температура кипения увеличивается с ростом внешнего давления.

Сублимация (возгонка)

Сублимация – переход вещества из твердого агрегатного состояния непосредственно (минуя жидкое) в газообразное. Обратный процесс называется десублимацией.

Сублимация во многом схожа с процессом кипения и испарения жидкости. Поверхностные молекулы твердого вещества могут переходить в газообразное состояние при любой температуре.

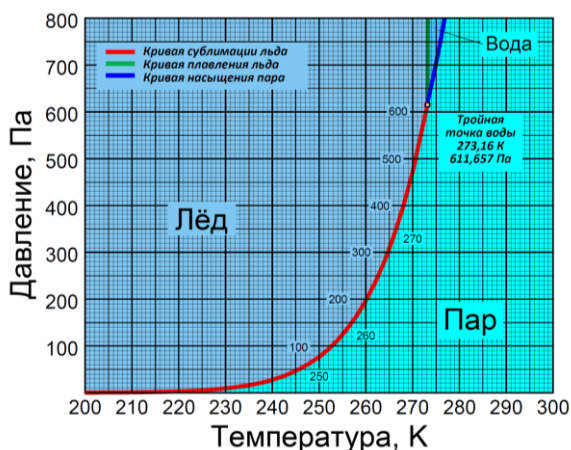


Рис. 3.2 Диаграмма состояния воды при низких давлениях и температурах

давления до 200 Па (рис. 2).

На диаграмме состояния однокомпонентной системы ОС – линия сублимации отражает зависимость, с одной стороны, давления насыщенного пара над твердой поверхностью от температуры, а с другой стороны, зависимость температуры сублимации от внешнего давления.

Температура сублимации увеличивается с повышением внешнего давления.

Плавление

Плавление – это процесс превращения твердого агрегатного состояния в жидкое. Плавление начинается, когда достигается равенство давлений насыщенного пара над жидким и твердым агрегатными состояниями вещества. Процесс обратный плавлению называется **кристаллизация**.

Для подавляющего большинства веществ повышение общего давления приводит к росту температуры плавления вещества (линия АО имеет положительный наклон), а для небольшого числа веществ наблюдается аномальная зависимость температуры плавления от внешнего давления (линия АО имеет отрицательный наклон) – с ростом давления температура плавления уменьшается. К таким веществам относится вода, свинец, галлий, висмут и др.:

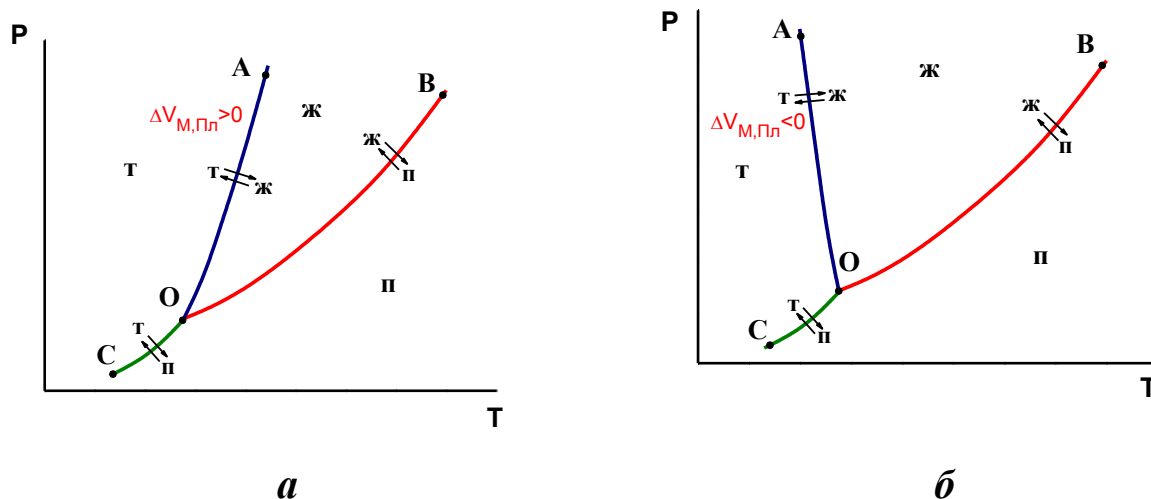


Рис. 3.3 Нормальная (а) и аномальная (б) зависимость температуры плавления от внешнего давления (линия АО)

Разница в характере зависимости температуры плавления от внешнего давления (линия АО) связана с изменением молярного объема вещества в процессе плавления. Однако изменение молярных объемов является внешним проявлением особенностей того или иного вещества. *Движущей силой всех фазовых превращений и их зависимость от внешних условий связана с изменением химических потенциалов компонентов, находящихся в разных фазах и агрегатных состояниях.*

Самопроизвольные процессы протекают в сторону уменьшения химического потенциала компонента (μ). При данной температуре и давлении устойчивым агрегатным состоянием вещества будет то, в котором химический потенциал вещества будет меньше (рис. 4):

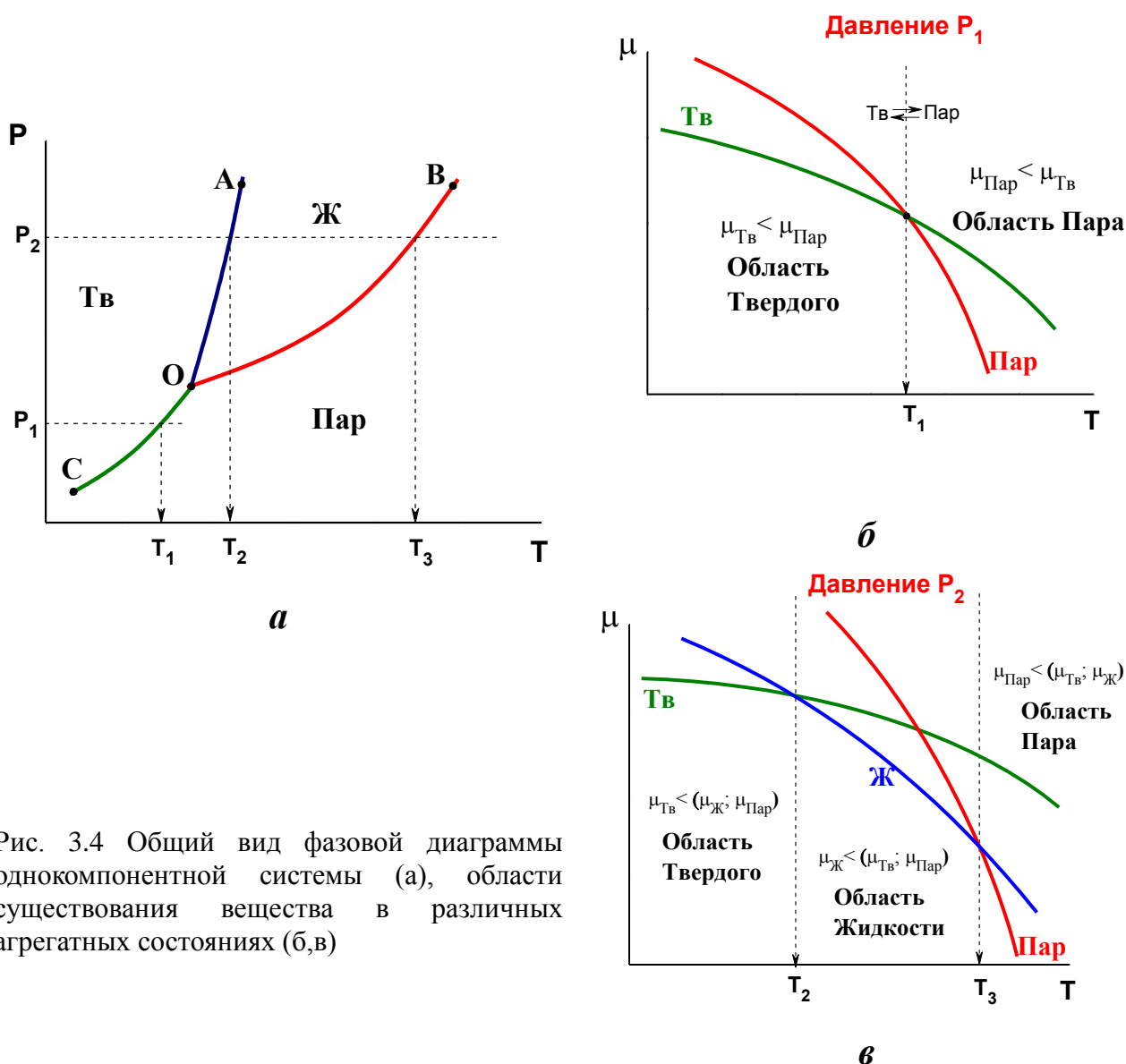


Рис. 3.4 Общий вид фазовой диаграммы однокомпонентной системы (а), области существования вещества в различных агрегатных состояниях (б,в)

Пусть однокомпонентная система, находится при давлении P_1 . В области температур отрицательнее T_1 ($T < T_1$) химический потенциал компонента в твердом агрегатном состоянии меньше, чем в газообразном ($\mu_{\text{Тв}} < \mu_{\text{Пар}}$) –

вещество находится в твердом (кристаллическом) состоянии. Так, при температурах положительнее T_1 ($T > T_1$) химический потенциал компонента в виде газа меньше, чем в твердом агрегатном состоянии ($\mu_{\text{Пар}} < \mu_{\text{ТВ}}$) – вещество находится в газообразном состоянии. При температуре T_1 наблюдается фазовый переход или фазовое равновесие $\text{ТВ} \leftrightarrow \text{Пар}$. T_1 – температура сублимации или возгонки.

При давлении P_2 картина немного сложнее. В области температур отрицательнее T_2 ($T < T_2$) химический потенциал компонента в твердом агрегатном состоянии меньше, чем в газообразном и жидком $\mu_{\text{ТВ}} < (\mu_{\text{Пар}}; \mu_{\text{Ж}})$ – вещество находится в твердом (кристаллическом) состоянии. В области температур от T_2 до T_3 ($T_2 < T < T_3$) химический потенциал компонента в жидком агрегатном состоянии меньше, чем в газообразном и твердом $\mu_{\text{Ж}} < (\mu_{\text{Пар}}; \mu_{\text{ТВ}})$ – вещество находится в жидком состоянии. В области температур положительнее T_3 ($T > T_3$) химический потенциал компонента в газообразном агрегатном состоянии меньше, чем в твердом и жидком $\mu_{\text{Пар}} < (\mu_{\text{ТВ}}; \mu_{\text{Ж}})$ – вещество находится в виде пара. Температура T_2 является температурой плавления, а T_3 – температурой кипения жидкости.

3.3. Диаграмма состояния воды

Полная диаграмма состояния воды имеет вид, приведенный на рис. 3.5 (ось давлений приведена в логарифмической шкале):

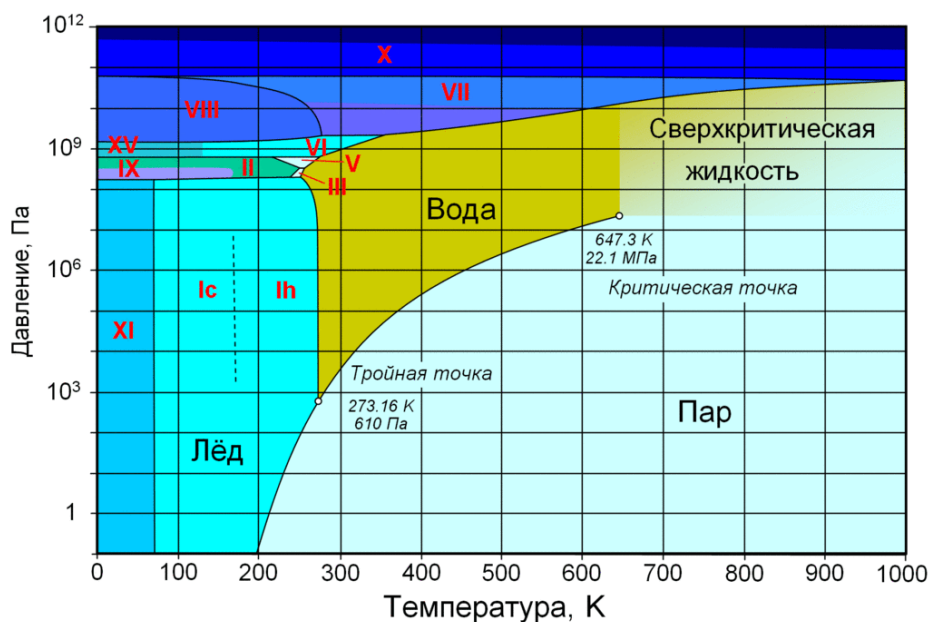


Рис. 3.5 Полная диаграмма состояния воды

В области высоких давлений и низких температур наблюдаются различные полиморфные состояния воды в виде фазы Лёд (обозначены римскими цифрами). Всего насчитывается 15 кристаллических модификаций льда:

Фаза	Характеристики твердого льда
1	2
Лёд I _h	Обычный гексагональный кристаллический лёд. Практически весь лёд на Земле относится ко льду I _h , и только очень малая часть — ко льду I _c .
Лёд I _c	Метастабильный кубический кристаллический лёд. Атомы кислорода расположены как в кристаллической решётке алмаза . Его получают при температуре в диапазоне от −133°C до −123°C, он остаётся устойчивым до −73°C, а при дальнейшем нагреве переходит в лёд I _h . Он изредка встречается в верхних слоях атмосферы
Лёд II	Тригональный кристаллический лёд с высокоупорядоченной структурой. Образуется из льда I _h при сжатии и температурах от −83°C до −63°C. При нагреве он преобразуется в лёд III
Лёд III	Тетрагональный кристаллический лёд, который возникает при охлаждении воды до −23°C и давлении 300 МПа. Его плотность больше, чем у воды, но он наименее плотный из всех разновидностей льда в зоне высоких давлений
Лёд IV	Метастабильный тригональный лёд
Лёд V	Моноклинный кристаллический лёд. Возникает при охлаждении воды до −20°C и давлении 500 МПа. Обладает самой сложной структурой по сравнению со всеми другими модификациями.
Лёд VI	Тетрагональный кристаллический лёд. Образуется при охлаждении воды до −3°C и давлении 1,1 ГПа. В нём проявляется дебаевская релаксация
Лёд VII	Кубическая модификация. Нарушено расположение атомов водорода. Водородные связи образуют две взаимопроникающие решётки
Лёд VIII	Более упорядоченный вариант льда VII, где атомы водорода занимают, очевидно, фиксированные положения. Образуется из льда VII при его охлаждении ниже 5°C
Лёд IX	Тетрагональная метастабильная модификация. Постепенно образуется из льда III при его охлаждении от −65°C до −108°C, стабилен при температуре ниже −133°C и давлениях между 200 и 400 МПа. Его плотность 1,16 г/см ³
Лёд X	Симметричный лёд с упорядоченным расположением протонов. Образуется при давлениях 70 ГПа
Лёд XI	Ромбическая низкотемпературная равновесная форма гексагонального льда. Является сегнетоэлектриком.
Лёд XII	Тетрагональная метастабильная плотная кристаллическая модификация. Наблюдается в фазовом пространстве льда V и льда VI. Можно получить нагреванием аморфного льда высокой плотности от −196°C до примерно −90°C и при давлении 810 МПа
Лёд XIII	Моноклинная кристаллическая разновидность. Получается при охлаждении воды ниже −143°C и давлении 500 МПа. Разновидность льда V с упорядоченным расположением протонов
Лёд XIV	Ромбическая кристаллическая разновидность. Получается при температуре ниже −155°C и давлении 1,2 ГПа. Разновидность льда XII с упорядоченным расположением протонов
Лёд XV	Псевдоромбическая кристаллическая разновидность льда VI с упорядоченным расположением протонов. Можно получить путём медленного охлаждения льда VI примерно до −143°C и давлении 0,8-1,5 ГПа

При температуре 374°C (647 K) и давлении 22,064 МПа (218 атм.) вода проходит **критическую точку**. В этой точке плотность и другие свойства

жидкой и газообразной воды совпадают. При более высоком давлении и/или температуре исчезает разница между жидкой водой и водяным паром. Такое агрегатное состояние называют «сверхкритическая жидкость».

Рассмотрим схематическую диаграмму состояния воды в области низких давлений (рис. 6). Применим правило фаз Гиббса и выясним физический смысл числа термодинамических степеней свободы.

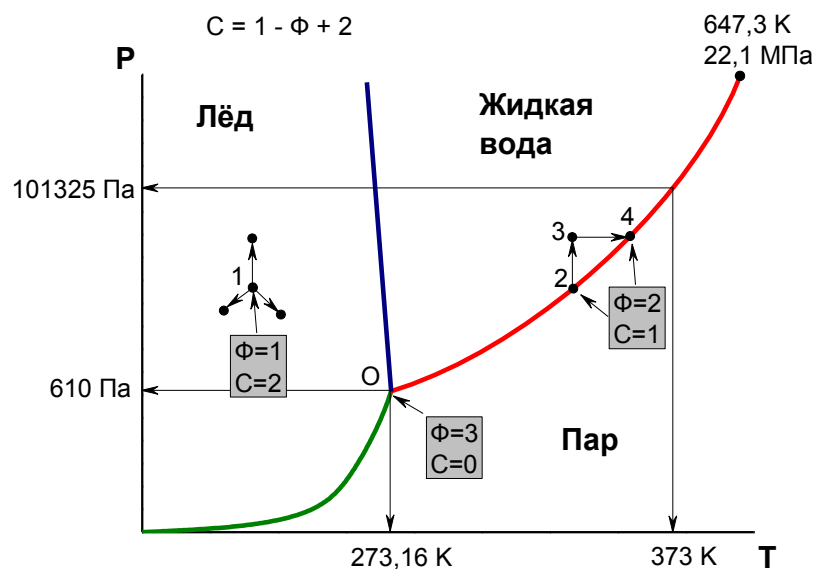


Рис.3.6 Схематическая диаграмма состояния воды в области низких давлений

Каждое реально существующее состояние системы на **диаграмме состояния** изображается так называемой **фигуративной точкой**.

Фигуративная точка на диаграмме состояния описывается с точки зрения следующих параметров:

- число компонентов (K);
- число фаз, находящихся в равновесии (Φ);
- вид и состав равновесных фаз;
- число степеней свободы.

Рассмотрим свойства воды в разных областях диаграммы.

Для точки 1. K=1: вода; Φ = 1: лёд; $C = 1 - 1 + 2 = 2$:

Число термодинамических степеней свободы $C = 2$ (бивариантная система), говорит о том, что в данной точке можно независимо друг от друга (в некоторых пределах) изменять одновременно **два** параметра (температуру и давление) не меняя при этом числа и вида фаз.

Рассмотрим фигуративную точку на линии — точку 2. В точке 2. K=1: вода; Φ = 2 (жидкая вода + пар); $C = 1 - 2 + 2 = 1$.

Число термодинамических степеней свободы $C = 1$ (моновариантная

система), говорит о том, что в данной точке можно изменять только **один** параметр из двух (или температуру или давление), а второй параметр должен быть строго определенным, иначе исчезнет одна из равновесных фаз. Например, если мы повысим давление, а температуру зафиксируем, то исчезнет фаза-пар (система попадет в точку 3; система перестанет кипеть). Для того чтобы при повышении давления в равновесии оставались две фазы (жидкость + пар) необходимо изменить температуру (повысить её). Система попадет в точку 4, где кипение жидкости будет продолжаться.

Одним из свойств фазовых переходов является то, что в процессе фазового превращения температура системы устанавливается «автоматически» в зависимости от внешнего давления.

Например, если вода кипит при внешнем давлении 760 ммрт.ст при температуре 100⁰С, то при повышении давления в два раза (до 1520 ммрт.ст) вода будет кипеть уже при температуре 120⁰С.

Благодаря постоянству температуры кипения при заданном давлении, изменение энтальпии в процессе кипения (теплоту кипения) иногда называют **скрытой теплотой парообразования жидкости** (устаревшее название). Процесс кипения является эндотермическим и требует сообщения кипящей жидкости энергии в виде тепла (электрический нагреватель, газовая горелка и т.д.). Однако нагревание системы в процессе кипения не приводит к росту ее температуры! Сообщаемая от нагревателя теплота «скрывается» внутри системы. На самом деле здесь выполняется закон сохранения энергии – вся подводимая теплота расходуется на процесс парообразования. Чем интенсивнее нагревание (выше скорость подвода тепла), тем интенсивнее кипение (выше скорость парообразования).

Тройная точка воды (точка О: $T = 273,16 \text{ К}$, $P = 610 \text{ Па}$) является уникальным состоянием, при котором в равновесии одновременно находится три фазы: лёд, жидкая вода и пар. Система является невариантной ($C = 0$). Это означает, что мы не можем изменить ни одного параметра не нарушив равновесия трех фаз!

3.4. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса

Зависимость температур фазового перехода от давления, а также зависимость давления насыщенного пара от температуры выражается уравнением Клапейрона-Клаузиуса:

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V_M}} \quad (3.3)$$

где ΔH – теплота фазового перехода, которая не зависит от давления, а зависит от природы вещества и вида фазового перехода; T – температура фазового перехода; ΔV_M – изменение молярного объема системы в процессе фазового

превращения; $\frac{dP}{dT}$ – производная, которая численно равна угловому коэффициенту касательной, проведенной в данной точке зависимости $P = f(T)$ (рис. 7):

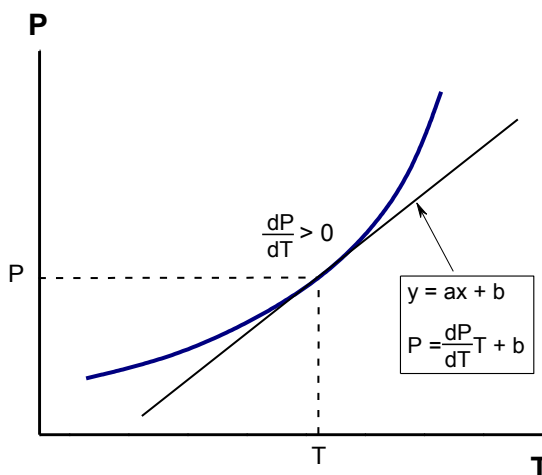


Рис 3.7 Определение производной $\frac{dP}{dT}$ графическим методом

Молярный объем (V_M) – это объем, занимаемый 1 моль вещества в данном агрегатном состоянии.

Знак производной указывает на характер зависимости температуры фазового перехода от давления. Если $\frac{dP}{dT} > 0$, то с увеличением давления температура фазового перехода возрастает. Если $\frac{dP}{dT} < 0$, то с увеличением давления температура фазового перехода уменьшается.

В свою очередь знак производной $\frac{dP}{dT}$ определяется правой частью уравнения Клапейрона-Клаузиуса. Для процессов кипения и возгонки $\Delta H > 0$ и $\Delta V > 0$, следовательно $\frac{dP}{dT} > 0$, следовательно при повышении давления температуры кипения и возгонки всегда будут увеличиваться.

Для подавляющего большинства веществ процесс плавления ($\Delta H_{пл} > 0$) сопровождается увеличением молярного объема ($V_{M, Тв.} < V_{M, Жид.}$, $\Delta V_M > 0$). Повышение давления приводит к росту температуры плавления.

Если при плавлении молярный объем системы уменьшается ($V_{M, Тв.} > V_{M, Жид.}$, $\Delta V_M < 0$), то повышение давления приводит к уменьшению температуры плавления. Говорят, что такие вещества кристаллизуются с увеличением объема. Такая закономерность наблюдается для воды, свинца, висмута, галлия. Вода при замерзании разрывает стеклянный сосуд, а лед плавает по поверхности жидкой воды.

Для процессов парообразования–конденсации и сублимации–десублимации где $V_{M, Пар.} \gg V_{M, жидк. (Кр.)}$, молярным объемом твердого или жидкого агрегатных состояний можно пренебречь: $\Delta V_M = V_{M, Пар.} - V_{M, Ж. (Кр.)} \approx V_{M, Пар.}$. Для идеального

газа или пара согласно уравнению Менделеева-Клапейрона $v_M = \frac{R \cdot T}{P}$.

Тогда, уравнение Клапейрона-Клаузиуса для процессов кипения и сублимации можно записать в следующем виде:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{R \cdot T^2}. \quad (3.4)$$

Для практического применения это уравнение интегрируют в предположении, что теплота фазового перехода в узком интервале температур не зависит от температуры. Получают уравнение Клапейрона-Клаузиуса для двух температур для процессов кипения и сублимации:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right). \quad (3.5)$$

Уравнение может быть использовано для приближенного расчета теплоты кипения по значениям температур кипения (T_1 и T_2) и соответствующих им давлений (P_1 и P_2)

Если уравнение Клапейрона-Клаузиуса проинтегрировать неопределенным интегралом, то получаем интегральное уравнение Клапейрона-Клаузиуса в *линейном виде*:

$$\ln P = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const}. \quad (3.6)$$

Приведенным уравнением пользуются при определении теплоты кипения (сублимации) графическим методом. Для этого экспериментальные данные зависимости температуры, например, кипения от давления представляют в графическом виде в так называемых линейных координатах. Экспериментальные данные представляют в графическом виде в координатах:

$$\ln P - \frac{1}{T}.$$

Молярную теплоту парообразования жидкости находят путем математической обработки экспериментальной зависимости температуры кипения исследуемой жидкости от давления:

$$\Delta H = -R \cdot \frac{\ln P_2 - \ln P_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \quad (3.7)$$

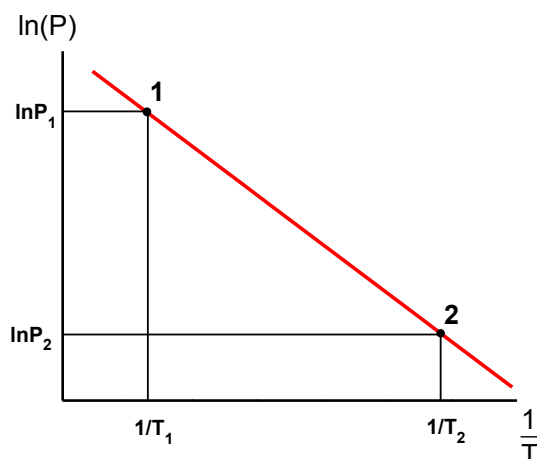
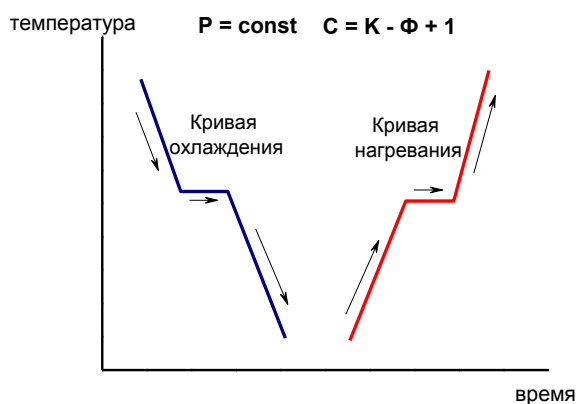


Рис. 3. 8 Определение молярной теплоты парообразования жидкости графическим методом

3.5. Термический анализ

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ – это метод исследования физико-химических и химических процессов, основанный на регистрации тепловых эффектов, сопровождающих превращения веществ.

Часто термический анализ основан на анализе, так называемых, кривых охлаждения или кривых нагревания.



Кривую охлаждения или нагревания получают опытным путем при **постоянном давлении**. При записи кривых изменяется только один параметр – температура. Правило фаз Гиббса при этом принимает следующий вид:

$$C = K - \Phi + 1.$$

Кривыми охлаждения называются кривые, изображающие зависимость температуры системы от времени охлаждения. Для этого чистое вещество или смесь веществ определенного состава нагревают до жидкого состояния, а затем непрерывно и равномерно охлаждают, фиксируя температуру системы через равные промежутки времени. Полученные данные изображаются в виде кривой, построенной в координатах «температура (Т) – время (t)».

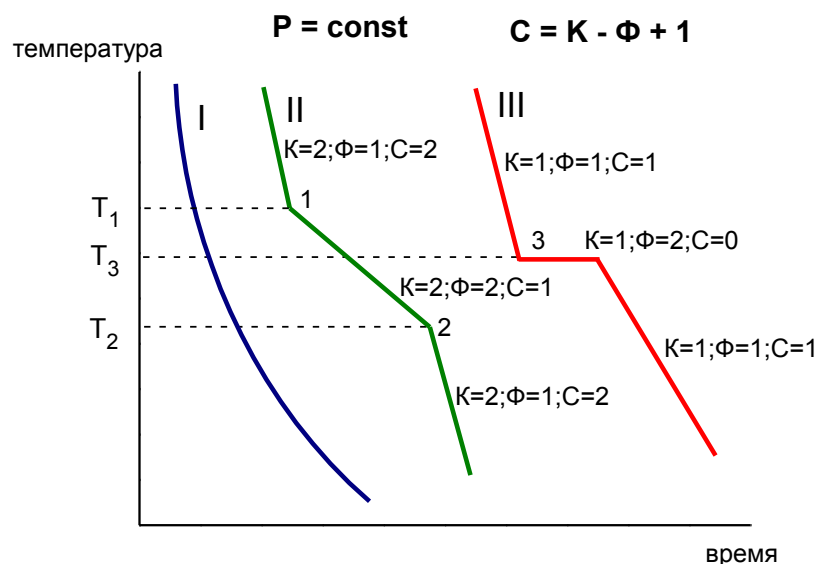


Рис.3.9. Типичные виды кривых охлаждения: плавная (I), кривая с двумя точками перегиба (II) и кривая с горизонтальным участком (III)

Кривые охлаждения могут иметь различный вид; в одних случаях получаются простые кривые, в других – сложные. Различают три простейшие кривые охлаждения: плавную (кривая I), кривую с двумя точками перегиба (кривая II) и кривую с горизонтальным участком (кривая III).

Анализ кривых охлаждения основан на принципе непрерывности и принципе соответствия Н. С. Курнакова.

Принцип непрерывности: при непрерывном изменении параметров системы свойства ее отдельных фаз изменяются также непрерывно, но лишь до тех пор, пока не изменится число или вид фаз. При появлении новых или исчезновении имевшихся фаз свойства системы изменяются скачкообразно.

Принцип соответствия: каждой фазовой ассоциации, находящейся в данной системе в равновесии, на диаграмме отвечает определенный геометрический образ.

С учетом этих принципов рассмотрим приведенные кривые:

Кривая I – температура при охлаждении системы снижается плавно, без скачков, следовательно, в данном температурном интервале в системе не происходит фазовых превращений, сопровождающихся тепловым эффектом.

Кривая II – до точки 1 идет охлаждение системы (число степеней свободы $C=2$); в точке 1 (при T_1) наблюдается излом, что свидетельствует о начале фазового превращения, сопровождающегося выделением тепла. Излом сопровождается изменением числа степеней свободы с $C=2$ на $C=1$. Температура продолжает снижаться, но более медленно. В точке 2 (при T_2) выделение тепла прекращается, поэтому кривая вновь становится менее полой. Число степеней свободы снова увеличивается до $C=2$. Следовательно, при температуре T_1 экзотермическое фазовое превращение началось, при T_2

закончилось.

Кривая III – до горизонтального участка охлаждение идет плавно ($C=1$), затем в точке 3 (при T_3) происходит фазовое превращение с выделением большого количества тепла, достаточного для полной компенсации тепла отводимого. При этом система становится невариантна ($C=0$) и фазовое превращение начинается и заканчивается при одной и той же температуре (T_3), которая остается постоянной до тех пор, пока это превращение не закончится. Затем охлаждение системы продолжается, система становится монвариантной (бивариантной) и температура снижается плавно.

Рассмотрим построение диаграммы состояния однокомпонентной системы по кривым нагревания (рис.3.10). Получим кривые нагревания вещества в твердой фазе при различных давлениях (рис.3.10а). Нанесем полученные характеристические температуры на координатную плоскость P - T (рис.3.10б) затем соединим точки плавными линиями и получим диаграмму состояния однокомпонентной системы (рис.3.10в):

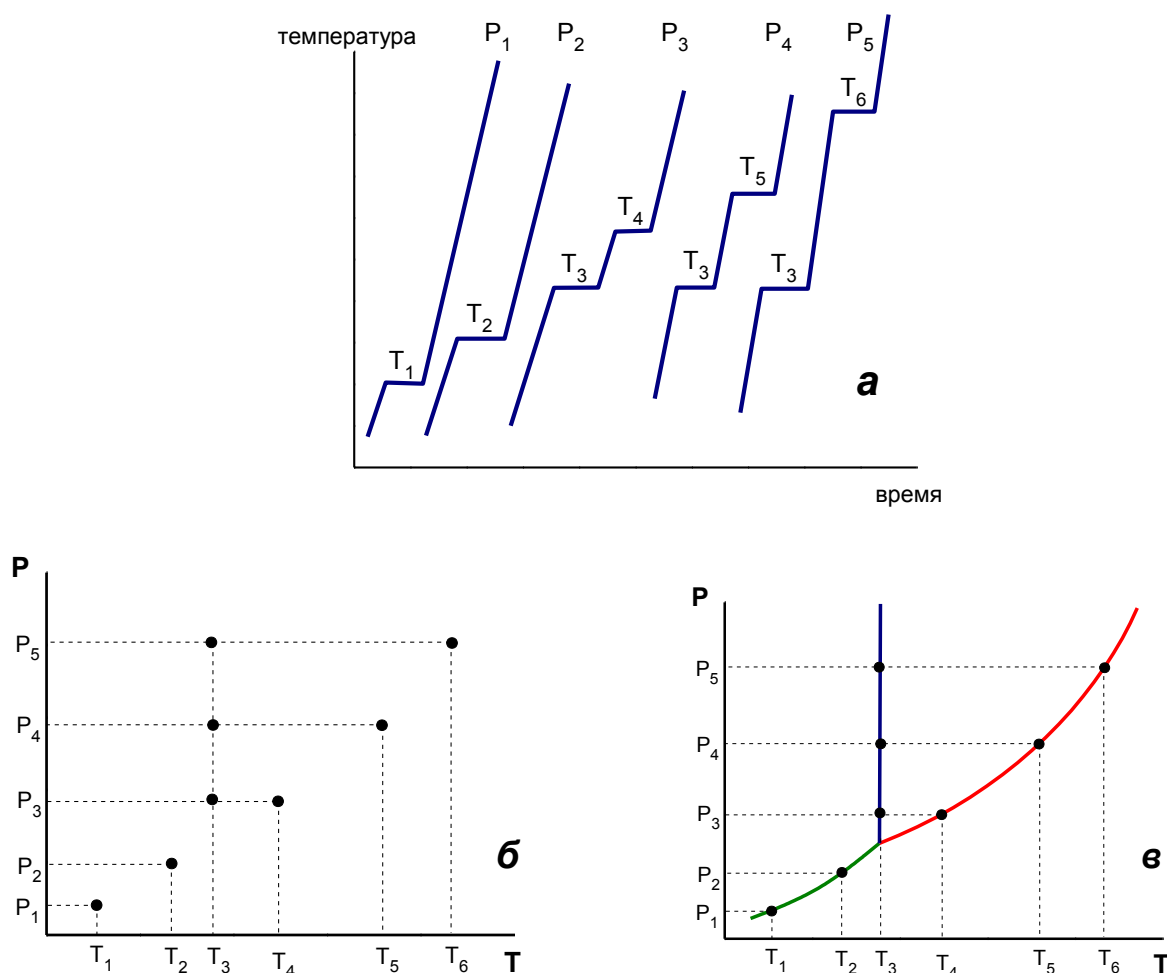


Рис.3.10 Построение диаграммы состояния однокомпонентной системы по кривым нагревания (а) и по полученным характеристическим температурам (б, в).

3.6. Энантиотропные и монокотропные превращения

Кристаллы различных модификаций одного и того же компонента отличаются физико-химическими свойствами и представляют собой различные твердые фазы. Взаимные превращения этих модификаций называются *полиморфными* переходами и относятся к *фазовым переходам первого рода*.

Когда одно и то же вещество способно существовать в виде двух или нескольких кристаллических формах, или как их называют, полиморфных модификациях. В результате полиморфного превращения атомы кристаллического тела, имеющего кристаллическую решётку одного типа, перестраиваются таким образом, что образуется кристаллическая решётка другого типа. Полиморфную модификацию, устойчивую при более низкой температуре для большинства металлов принято обозначать α , при более высокой – β , далее – γ . Известны полиморфные превращения для металлов: $\text{Fe}_\alpha \leftrightarrow \text{Fe}_\gamma$, $\text{Ti}_\alpha \leftrightarrow \text{Ti}_\beta$, $\text{Mn}_\alpha \leftrightarrow \text{Mn}_\beta \leftrightarrow \text{Mn}_\gamma \leftrightarrow \text{Mn}_\delta$, $\text{Sn}_\alpha \leftrightarrow \text{Sn}_\beta$ и т.д. Полиморфное превращение протекает вследствие того, что образование новой фазы сопровождается уменьшением энергии Гиббса. В условиях равновесия полиморфное превращение протекает при постоянной температуре (критическая точка) и сопровождается выделением теплоты, если превращение идёт при охлаждении, или поглощением теплоты в случае нагрева. Как и при кристаллизации из жидкой фазы, чтобы полиморфное превращение протекало, нужно некоторое переохлаждение (или перегрев) относительно равновесной температуры для возникновения разности энергий Гиббса между исходной и образующейся новой модификациями. Таким образом, полиморфное превращение по своему механизму – кристаллизационный процесс, осуществляемый путём образования зародышей новой фазы и последующего их роста. При полиморфном превращении кристаллы новой фазы растут в результате взаимосвязанных переходов через границу фаз. Отрываясь от решётки одной фазы, например, β , атомы поодиночке или группами присоединяются к решётке новой фазы α , и, как следствие, граница зерна α -модификации передвигается в сторону зерна β -модификации. В результате полиморфного превращения образуются новые кристаллические зёрна, имеющие другие размер и форму, сам процесс сопровождается скачкообразным изменением свойств: электро- и теплопроводности, теплоёмкости, магнитных и механических свойств.

Если превращение в точке перехода может самопроизвольно протекать как в прямом, так и в обратном направлениях, то такой переход называется энантиотропным.

Энантиотропные превращения характерны для полиморфных модификаций серы – ромбической (S_R) и моноклинной (S_M), т.е. полиморфное превращение при котором данная кристаллическая модификация при изменении внешних условий (P или T) переходит в другую модификацию, а при восстановлении прежних условий превращается в исходную форму. Энантиотропные превращения – обратимы.

Образование новых фаз в системе приводит к появлению на диаграмме состояния дополнительных кривых двухфазных равновесий. На ней имеются линии:

AB – полиморфное превращение ромбической в моноклинную серу ($S_P \leftrightarrow S_M$);

AD – линия возгонки ромбической серы ($S_P \leftrightarrow S_{\text{Пар}}$);

BE – линия плавления ромбической серы ($S_P \leftrightarrow S_{\text{Ж}}$);

BC – линия плавления моноклинной серы ($S_M \leftrightarrow S_{\text{Ж}}$);

AC – линия возгонки моноклинной серы ($S_M \leftrightarrow S_{\text{Пар}}$);

СК – линия кипения жидкой серы ($S_{\text{Ж}} \leftrightarrow S_{\text{Пар}}$).

На диаграмме имеются четыре области, отвечающие устойчивому существованию четырех фаз серы: парообразной ($S_{\text{Пар}}$), жидкой ($S_{\text{Ж}}$) и двух кристаллических (S_P и S_M). Для этой системы число тройных точек – три: точка A ($S_{\text{Пар}} \leftrightarrow S_M \leftrightarrow S_P$), точка B ($S_{\text{Ж}} \leftrightarrow S_M \leftrightarrow S_P$) и точка C ($S_{\text{Пар}} \leftrightarrow S_{\text{Ж}} \leftrightarrow S_M$).

При изменении внешних условий моноклинная сера может переходить в ромбическую, а ромбическая в моноклинную.

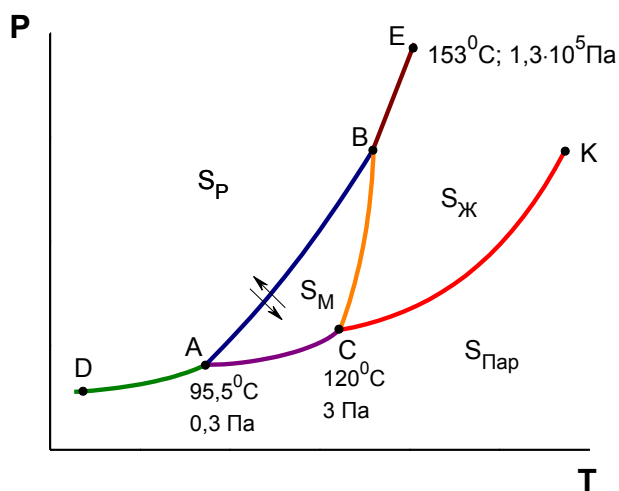


Рис.3.11. Диаграмма состояния серы

Другим примером **энантиотропного** перехода является превращение белого олова $\beta\text{-Sn}$ (тетрагональная решетка) в серое олово $\alpha\text{-Sn}$ (кубическая решетка). При нормальном давлении точка превращения находится при $13,2^{\circ}\text{C}$ выше этой температуры устойчиво белое олово, а ниже – серое. Таким образом, белое олово находится при температуре ниже $+13,2^{\circ}\text{C}$ в метастабильном состоянии и сохраняется в этом состоянии чрезвычайно долго. Однако достаточно того, чтобы на оловянный предмет попала небольшая пылинка серой модификации, чтобы начался процесс превращения, который происходит с увеличением объема на 25,6% и ведет к разрушению предмета. Одна модификация переходит в другую тем быстрее, чем ниже температура окружающей среды. При -33°C

скорость превращений становится максимальной. Олово трескается и превращается в порошок.

Такое явление называли «оловянной чумой», которая в свое время оставила «трактиры без ложек и мисок, а солдат без пуговиц».

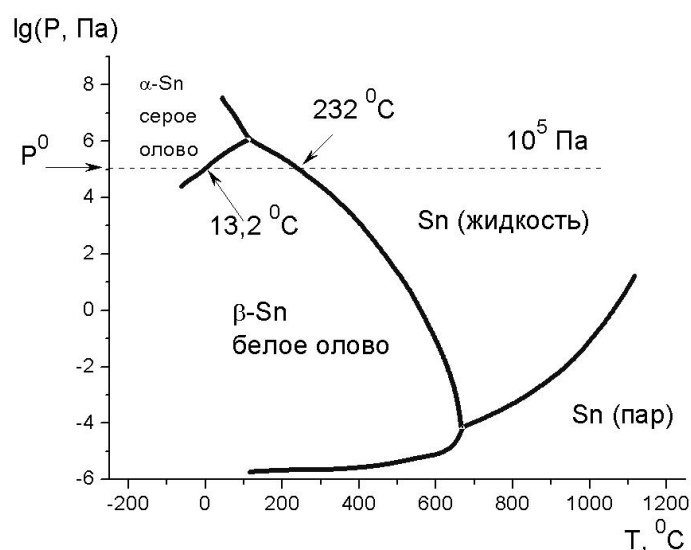


Рис.3.12 Диаграмма состояния олова (металлическое олово имеет температуру плавления $231,84^{\circ}\text{C}$ и нормальную температуру кипения 2362°C , его пары окрашены в голубой или серо-голубой цвет).



Образец олова (99,9%), который хранился при -40°C

Интересные факты:

«Оловянная чума» послужила причиной гибели в 1912 г. английской экспедиции под руководством Роберта Скотта, направленной к Южному полюсу. Путешественники погибли на обратном пути из-за отсутствия топлива. Сосуды с керосином начали течь, так как белое олово, которым они были пропаяны, «не выдержало мороза» и рассыпалось.

В январе 1868 года большая партия слитков олова была отправлена из Роттердама вагонами по железной дороге в Москву. Слитки в Москве оказались обратившимися в серый порошок вследствие чрезвычайно низкой температурой стоявшей тогда в Москве (-35°C).

О подобном случае сообщает история Московского государства XVI в.: однажды из Архангельска в Москву для царской казны было отправлено несколько ящиков английской оловянной посуды: блюда, миски, тарелки. По прибытии в Москву в ящиках оказался серый «мусор».

С оловянной чумой французы связывают одну из причин поражения армии

Наполеона в России зимой 1812 года. Все пуговицы на мундирах солдат наполеоновской армии были изготовлены из белого олова. На сильном морозе они рассыпались, солдаты начали мерзнуть, упал боевой дух, начались болезни.

Полиморфные превращения, при которых самопроизвольный переход одной метастабильной модификации в другую возможен, а обратный самопроизвольный переход не осуществим, называются **монотропными** переходами.

Рассмотрим монотропные превращения на примере фосфора (рис. 13). Элементарный фосфор при нормальных условиях существует в виде нескольких устойчивых аллотропических модификаций: белый, красный, чёрный и металлический фосфор. При стандартных условиях устойчивы только три аллотропических модификации фосфора (например, белый фосфор термодинамически неустойчив (квазистационарное состояние) и переходит со временем при нормальных условиях в красный фосфор).

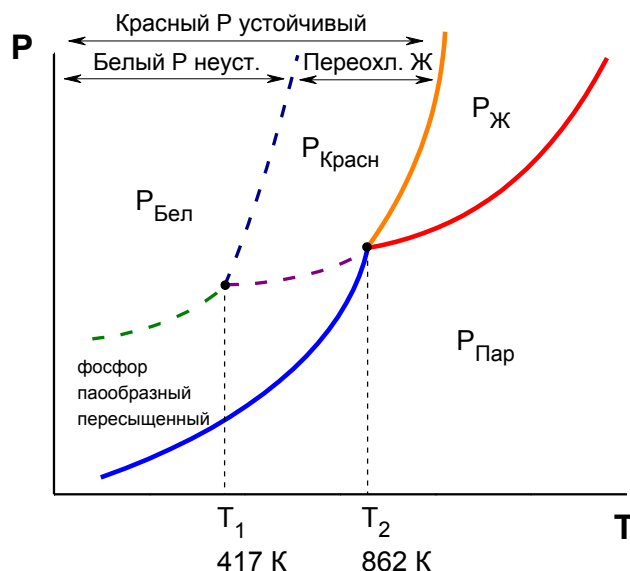


Рис.3.13 Диаграмма состояния фосфора

Белый фосфор, можно получить, быстро охлаждая жидкость до температур, меньших T_1 . Уже при температуре T_2 должно начаться образование красного фосфора (устойчивая модификация). Это, однако, медленный процесс. Жидкость продолжает существовать и охлаждается до T_1 , где становится возможным её превращение в белый фосфор. Белый фосфор медленно превращается в более термодинамически устойчивую модификацию (красный фосфор). Скорость превращения неравновесной фазы в равновесную может быть очень малой. Фактически, неравновесная фаза (белый Р) становится *кинетически стабильной*. Получить белый фосфор из красного нельзя, поскольку такой процесс является термодинамически невозможным.

4. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ДВУХ КОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Агрегатное состояние фаз, находящихся в равновесии, может быть различным. Рассмотрим следующие виды диаграмм в равновесных двухкомпонентных системах:

- *твердая фаза – жидкость (диаграмма плавкости);*
- *жидкость – жидкость (диаграмма взаимной растворимости жидкостей);*
- *пар (газ) – жидкость (диаграмма кипения).*

В случае конденсированных систем (твердое–жидкость или жидкость–жидкость), изменение давления в системе мало влияет на состояние равновесия, поэтому можно ограничиться анализом диаграмм температура–состав (такого типа диаграммы рассматриваются для равновесий в растворах и расплавах). Если же в системе имеется паровая фаза, то давление оказывает сильное влияние на фазовые равновесия, и тогда необходимо анализировать не только диаграммы состав–температура при $P=const$, но и диаграммы состав–давление при $T=const$.

Как было показано выше, фазовое равновесие однокомпонентных систем зависит от двух параметров (температуры и давления) и P – T – диаграмма для них может быть изображена на плоскости. Но если система содержит два компонента (A и B), то ее состояние зависит еще и от состава. Для полной характеристики такой системы необходимо, кроме давления и температуры, знать еще состав системы (концентрацию одного из компонентов).

Для таких систем, где число компонентов $K=2$ (A и B) и число параметров $n=2$ (T и P), правило фаз Гиббса ($C = K - \Phi + n$) принимает вид:

$$C = 2 - \Phi + 2.$$

При числе фаз $\Phi=1$ число степеней свободы $C=3$ (T , P , *состав*).

Диаграмма состояния двухкомпонентной системы должна быть построена в пространственных координатах (давление - температура - состав), что неудобно для практического использования. Поэтому обычно рассматривают плоские диаграммы состав – температура и состав – давление, которые представляют собой сечения объемной диаграммы при $P=const$ или $T=const$.

В изобарных или изотермических условиях $n=1$ и условная вариантность системы, в соответствии с правилом фаз Гиббса, определяется уравнением:

$$C = 2 - \Phi + 1$$

4.1. Основы анализа диаграмм состояния двухкомпонентных систем

С помощью фазовой диаграммы можно охарактеризовать состояние системы при любом взаимном соотношении компонентов в ней и любой температуре в указанном на диаграмме диапазоне: определить число и состав всех фаз, составляющих систему при данной температуре, предсказать поведение системы при изменении температуры, определить соотношение между массами фаз, когда система находится в двухфазной области.

Исходя из принципа соответствия, что «каждой фазовой ассоциации, находящейся в данной системе в равновесии, на диаграмме отвечает определенный геометрический образ», то линии на диаграмме состояния

означают появление или исчезновение фаз. Например, если взять систему определенного состава и изменять ее температуру, то при переходе через линию будут исчезать старые или появляться новые фазы. Если линия ограничена (имеется пересечение с другой линией, фактически, линии не пересекаются, а сходятся в точке), то в этой точке, представляющей собой ее границу, система не будет обладать степенями свободы, т.е. будет невариантной. Все сказанное касается, по сути, только наклонных линий на диаграмме, которые и обладают одной степенью свободы. Горизонтальные линии этой степенью свободы не обладают – на горизонтальной линии система невариантна.

Для анализа свойств некоторой системы определенного состава необходимо на диаграмме провести вертикальную линию, характеризующую заданный состав (соотношение между компонентами). Такая линия называется *изоплетой*. Двигаясь по изоплете вверх или вниз мы будем получать *фигуративные точки* существования системы при некоторых температурах.

Можно выделить три основных типа фигуративных точек на диаграммах состояния (рис.1).

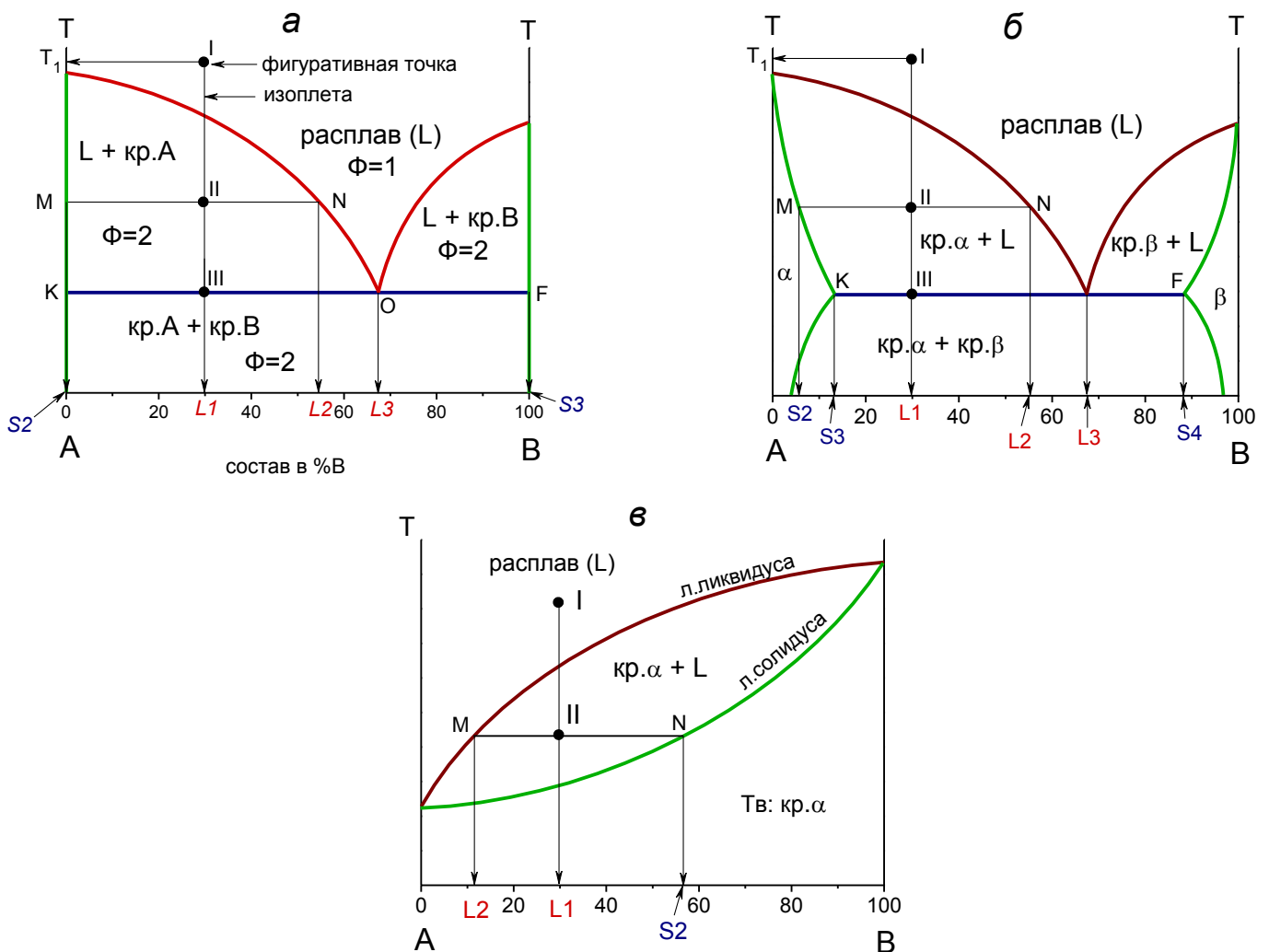


Рис. 4.1 Основные типы фигуративных точек на диаграммах состояния

Тип I. Точка лежит на поле раствора (это может быть пар, расплав, раствор жидкий или твердый раствор). Это означает, что система гомогенная ($\Phi=1$) состоит из одной фазы и состояние этой фазы (ее состав и температуру) будет характеризовать сама рассматриваемая фигуративная точка. Для т.I состав будет L1 (30%B и 70%A), а температура T_1 .

Тип II. Точка лежит на двухфазном поле ($\Phi=2$). В этом случае, равновесие между фазами описывается двумя точками с помощью **ноды** (конноды).

Нода (коннода) – это отрезок, проведенный через фигуративную точку, параллельный оси состава и соединяющий линии равновесных фаз (нода может также выходить из фигуративной точки).

Эти две линии, ограничивающие поле слева и справа, и характеризуют состав двух фаз находящихся в равновесии:

- для диаграмм плавкости это линии *солидуса* и *ликвидуса*;
- для диаграмм кипения – это линии *пара* и *жидкости*.

Следовательно, проекции на ось состава двух точек пересечения ноды с этими линиями и укажут состав двух фаз, находящихся в равновесии при данной температуре. Какие именно фазы, находятся в равновесии при данной температуре, покажут сплошные поля растворов, на границе которых лежат эти точки.

Для точки II. Справа находится линия ликвидуса – она характеризует состав равновесной жидкой фазы, а слева – линия солидуса (для данной диаграммы она совпадает с осью температур). Проведем ноду MN и опустим проекции из точек M и N на ось состава.

Получим состав расплава – L2 (55%B и 45%A) и состав твердой фазы – S2 (100%A – кристаллы A).

Тип III. Точка лежит на горизонтальной прямой. В этом случае, система будет состоять из трех фаз ($\Phi=3$) и равновесие в ней будет описываться тремя точками. Найти эти точки очень легко по пересечению этой линии с другими линиями (рис. 1а,б).

Для приведенного примера нода, проведенная через точку III (KF) пересекает левую линию солидуса в точке K, правую линию солидуса в точке F, а линию ликвидуса - в точке O. Например, для рис 1а проекции на ось состава дают нам составы равновесных фаз: расплав, состава L3; твердая фаза, состава S2 (100% A) и твердая фаза, состава S3 (100% B). В случае рис. 1б проекции на ось состава дают составы равновесных фаз: расплав, состава L3; твердая фаза, состава S3 и твердая фаза, состава S4.

В процессе кристаллизации изменяется и концентрация фаз (например, из жидкости выделяются кристаллы одного из компонентов) и количество каждой фазы (при кристаллизации количество твёрдой фазы увеличивается, а жидкой-уменьшается). В соответствии с первым положением правила отрезков: «Чтобы определить концентрации компонентов в фазах, через данную точку,

характеризующую состояние системы, проводят горизонтальную линию до пересечения с линиями, ограничивающими данную область; проекции точек пересечения на ось концентраций показывают составы фаз». Второе положение правила отрезков: «Для того, чтобы определить количественное соотношение фаз, через заданную точку проводят горизонтальную линию. Отрезки этой линии между заданной точкой и точками, определяющими составы фаз, обратно пропорциональны количествам этих фаз».

Таким образом, в соответствии с правилом рычага, фигуративная точка K делит проведенную через нее ноду MN на отрезки обратно пропорциональные количествам (массам) фаз, находящихся в этой точке.

С помощью фигуративной точки K и проведенной через нее ноды MN можно определить соотношение масс (количеств) фаз в данной точке, а зная общую массу системы рассчитать массу каждой равновесной фазы (рис. 4.2).

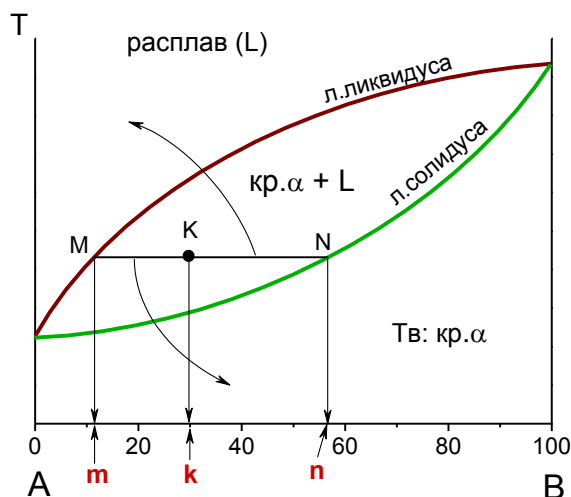


Рис. 4.2 Применение правила рычага к диаграмме состояния

Согласно правилу рычага запишем:

$$\frac{m_{\text{расплава}}}{m_{\text{твердой}}} = \frac{KN}{MK} = \frac{n - k}{k - m}.$$

Отрезок, примыкающей к области твердого состояния, отвечает за массу расплава, а отрезок, примыкающий к области расплава, отвечает за массу твердой фазы.

Зная общую массу системы ($m_{\text{системы}} = m_{\text{расплава}} + m_{\text{твердой}}$) можно рассчитать массу каждой фазы.

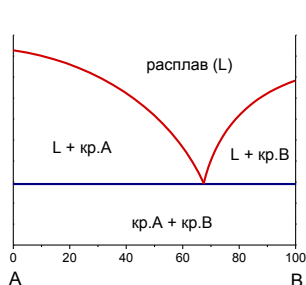
Правило отрезков в двойных диаграммах можно применять только в двухфазных областях. Внутри однофазной области любая точка характеризует её концентрацию, а когда в системе в равновесии находятся три фазы (фигуративная точка лежит на горизонтальной линии), определить соотношение масс между этими фазами, исходя из диаграммы состояния, нельзя.

4.2. Диаграммы плавкости двух компонентных систем

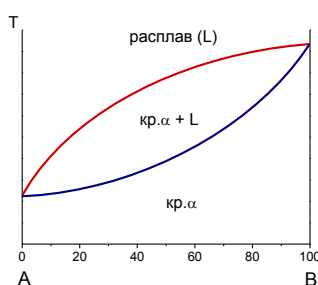
Вид диаграммы плавкости зависит от взаимной растворимости компонентов в кристаллическом и жидком состояниях. В жидком состоянии системы в большинстве случаев гомогенны. Но в кристаллическом состоянии они могут быть полностью не растворимы друг в друге, полностью или частично растворимы, могут образовывать устойчивые или неустойчивые химические соединения, могут претерпевать полиморфные превращения.

Рассмотрим 5 основных типов диаграмм плавкости двухкомпонентных систем (рис.4.3):

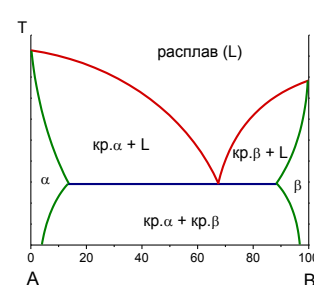
1. Диаграмма плавкости веществ не образующих твердых растворов (I рода);
2. Диаграмма состояния для сплавов с неограниченной растворимостью в твердом состоянии (II рода);
3. Диаграмма состояния для сплавов с ограниченной растворимостью в твердом состоянии (III рода);
4. Диаграмма состояния для сплавов образующих устойчивые химические соединения (IV рода);
5. Диаграмма состояния для сплавов образующих неустойчивые химические соединения (IV рода).



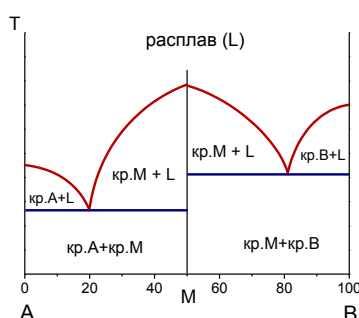
1 (I рода)



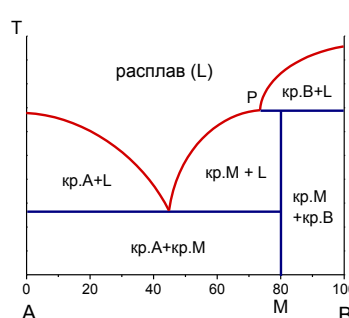
2 (II рода)



3 (III рода)



4 (IV рода)



5 (IV рода)

Рис.4.3 Основные типы диаграмм плавкости двухкомпонентных систем

ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ ВЕЩЕСТВ НЕ ОБРАЗУЮЩИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ (I рода)

Другие названия диаграммы:

Диаграмма плавкости неизоморфно плавящихся веществ;

Диаграмма состояния для сплавов, образующих механические смеси из чистых компонентов;

Диаграммы плавкости с простой эвтектикой.

Изоморфизм – полное подобие атомно-кристаллического строения и формы кристаллов веществ. Изоморфизм возможен при одинаковых координационных числах атомов, а в ковалентных соединениях при тождественной конфигурации связей.

Изоморфные вещества **способны** замещать атомы в кристаллических решетках (КР) друг друга. Такие вещества образуют твердые растворы.

Неизоморфные вещества так сильно отличаются типом и параметрами своих кристаллических решеток, что **не способны** замещать атомы друг друга в узлах КР. Неизоморфные вещества не образуют твердых растворов. В твердом состоянии они образуют механическую смесь кристаллов компонентов.

Классическими неизоморфно-плавящимися системами являются Pb-Sb; Al-Be; Au-Tl; Sb-Ge; LiCl-KCl; BaO-CaO.

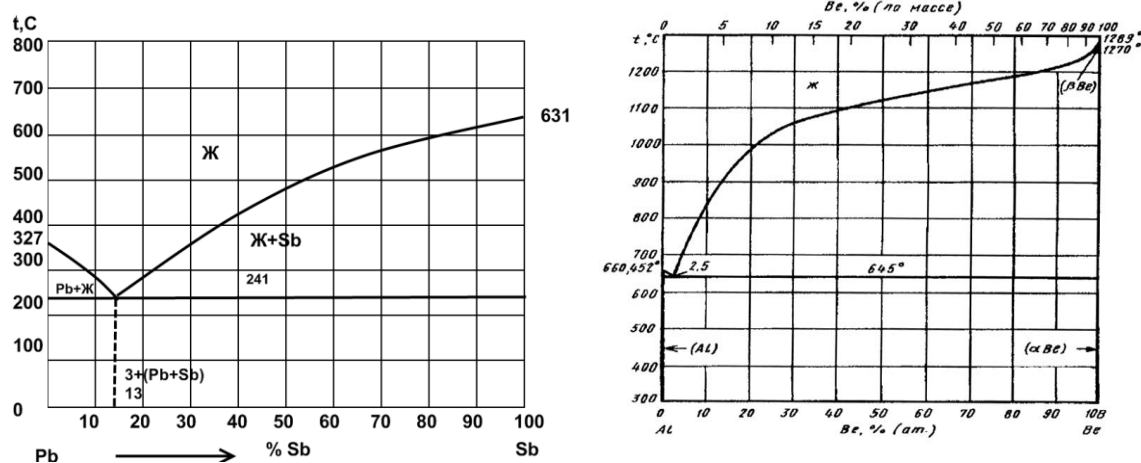


Рис.4.4 Примеры неизоморфно-плавящихся систем Pb-Sb и Al-Be;

В общем виде диаграмма плавкости неизоморфно плавящихся веществ не образующих твердых растворов и микроструктуры к ней приведены на (рис.4.5):

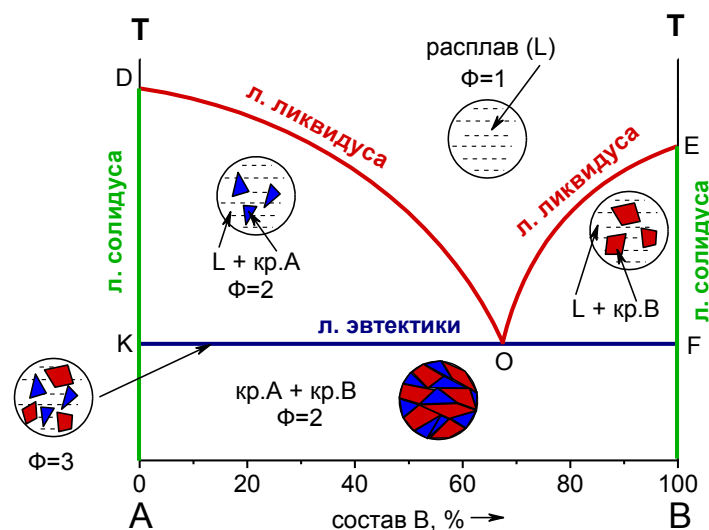


Рис.4.5 Общий вид диаграммы плавкости неизоморфно-плавящихся веществ

Линия DOE – называется линией **ликвидуса**. Выше линии ликвидуса система находится полностью в виде расплава. При охлаждении расплава на линии ликвидуса начинается кристаллизация (появляются первые кристаллы твердой фазы). Линия ликвидуса указывает на состав равновесной жидкой фазы (расплава) в гетерогенной системе расплав + кристаллы.

Линии AD, KF и BE (AD и BE накладываются на оси температур) составляют линию **солидуса**. Под этими линиями система находится полностью в твердом состоянии. Линии солидуса (в данном случае AD и BE) указывают на состав равновесной твердой фазы в гетерогенной системе расплав + кристаллы.

В области KOD система гетерогенна и состоит из расплава (L) и кристаллов вещества А.

В области FOE система гетерогенна и состоит из расплава (L) и кристаллов вещества В.

Под линией эвтектики (KF) система гетерогенна и представляет собой механическую смесь кристаллов вещества А и вещества В.

Линия KF – линия **эвтектики** (греч. *eutektos* — легкоплавящийся) – линия параллельная оси составов и проходит через **эвтектическую** точку О. Состав, соответствующий точке О называется **эвтектическим составом**.

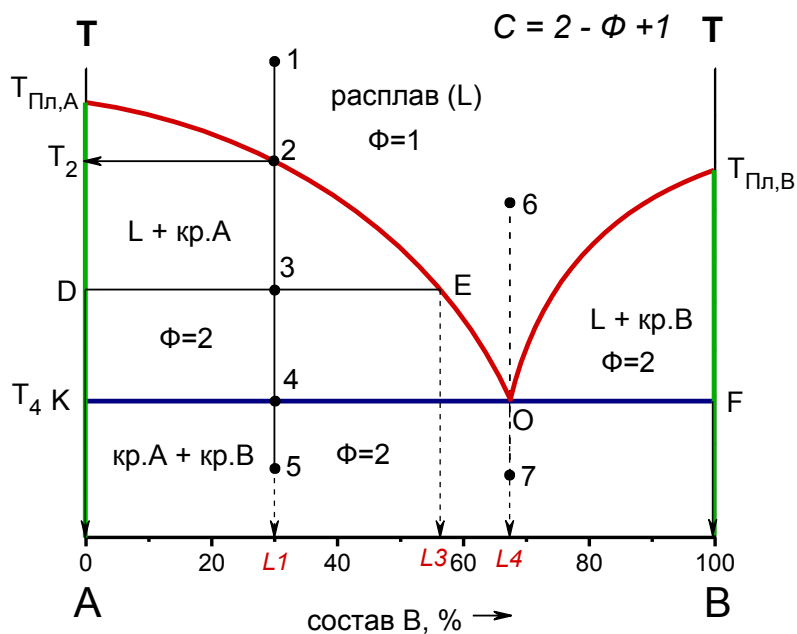
Любая точка на линии эвтектики KF характеризуется наличием трех фаз: кр.А, кр.В и **расплава эвтектического состава**.

Твердая система эвтектического состава характеризуется минимальной температурой плавления. При этом температура начала плавления остается постоянной (и минимальной) вплоть до одновременного исчезновения последних твердых кристаллов А и В. Эвтектическая температура гораздо ниже температур плавления чистых компонентов. Например, для системы Pb-Sb температура плавления сплава эвтектического состава (13% Sb и 87% Pb) составляет 240°C , хотя температура плавления свинца 327°C , а сурьмы 631°C . Для системы K-Na температура плавления сплава эвтектического состава

(22,7% Na и 77,3% K) составляет $-13,5^{\circ}\text{C}$, в то время как температура плавления натрия $+97,8^{\circ}\text{C}$, а калия $+63,7^{\circ}\text{C}$.

Из расплава эвтектического состава **одновременно** начинают кристаллизоваться вещества А и В. Система эвтектического состава ведет себя подобно однокомпонентной – на кривой охлаждения или нагревания наблюдается только одна характеристическая площадка постоянной температуры.

Пример анализа диаграммы плавкости неизоморфно плавящихся веществ



Точка 1. Система гомогенная ($\Phi=1$): расплав, состава $L1$ (30%B и 70%A);

Число термодинамических степеней свободы $C = 2 - 1 + 1 = 2$ – система бивариантна (мы можем изменять температуру и состав не меняя при этом числа и вида равновесных фаз).

Точка 2. Из расплава начинают появляться первые кристаллы вещества А. Система становится гетерогенной ($\Phi=2$): кр.А + расплав, состава $L1$ (т.к. масса твердой фазы в t_2 ничтожно мала, то состав расплава практически не изменяется по сравнению с t_1).

Число термодинамических степеней свободы $C = 2 - 2 + 1 = 1$ – система моновариантна (данной температуре будет соответствовать определенный состав системы и наоборот).

Точка 3. В t_2 из расплава начали появляться первые кристаллы вещества А. По мере охлаждения из расплава масса кристаллов А растет, а расплав обогащается веществом В.

В t_3 в равновесии находятся две фазы ($\Phi=2$): кристаллы А (100%A) и расплав, состава $L3$ (56%B и 44%A).

(Для определения состава равновесных фаз проведем через точку 3 ноду DE . Из точек пересечения ноды с линией ликвидуса и солидуса (из точек D и E)

построим проекции на ось состава.)

Число степеней свободы $C = 2 - 2 + 1 = 1$. Система моновариантна – можно менять только один параметр, например, температуру, а состав и соотношение количеств (масс) фаз будет строго определенным.

Точка 4. При охлаждении системы до температуры, соответствующей т.4 из расплава **начинается кристаллизация вещества В** и продолжается кристаллизация вещества А.

В равновесии находится 3 фазы: кристаллы А (100%А), кристаллы В (100%В) и расплав, состава *L4* (68%В и 32%А).

Проведем через точку 4 ноду КF, которая проходит через точку О и соединяет линии солидуса. Из точки О построим проекцию на ось состава – состав расплава *L4*: 68%В и 32%А.

$C = 2 - 3 + 1 = 0$ – система нонвариантна. На кривой охлаждения будет наблюдаться площадка температуры – все отводимое тепло компенсируется выделяющейся теплотой кристаллизации компонентов А и В.

Точка 5. Как только исчезнет последняя капля расплава система, состоящая из смеси кристаллов А и В начинает охлаждаться.

В т.5 число фаз $\Phi=2$: кр.А и кр.В; $C = 1$ – система моновариантна.

Кристаллизация расплава, состав которого находится правее эвтектики протекает аналогично описанному случаю для точки 1, однако, здесь первыми появятся кристаллы вещества В, а кристаллы вещества А появятся только при достижении температуры эвтектики.

Рассмотрим кристаллизацию расплава эвтектического состава (т.6). Здесь система гомогенная $\Phi=1$: расплав, состава *L4*. При охлаждении расплава при температуре T_4 (точка эвтектики О) из него **одновременно** начинается кристаллизация вещества А и В. Температура остается постоянной пока не исчезнет последняя капля расплава эвтектического состава. Далее происходит охлаждение системы до температуры, соответствующей точке 7.

На рис.4.6 показан принцип построения диаграм плавкости двухкомпонентных систем по кривым охлаждения. При медленном охлаждении расплава заданного исходного состава на кривых охлаждения наблюдаются характеристические участки и точки (переломы). Наличие таких участков и изломов связано с изменением числа термодинамических степеней свободы. Если система из бивариантной ($C=2$) становится моновариантной, то на кривой охлаждения наблюдается излом, температура которого соответствует точке на линии ликвидуса. Если система становится нонвариантной ($C=0$), то на кривой охлаждения наблюдается площадки температуры. Такие площадки соответствуют температурам плавления чистых компонентов А и В, а также линиям эвтектики.

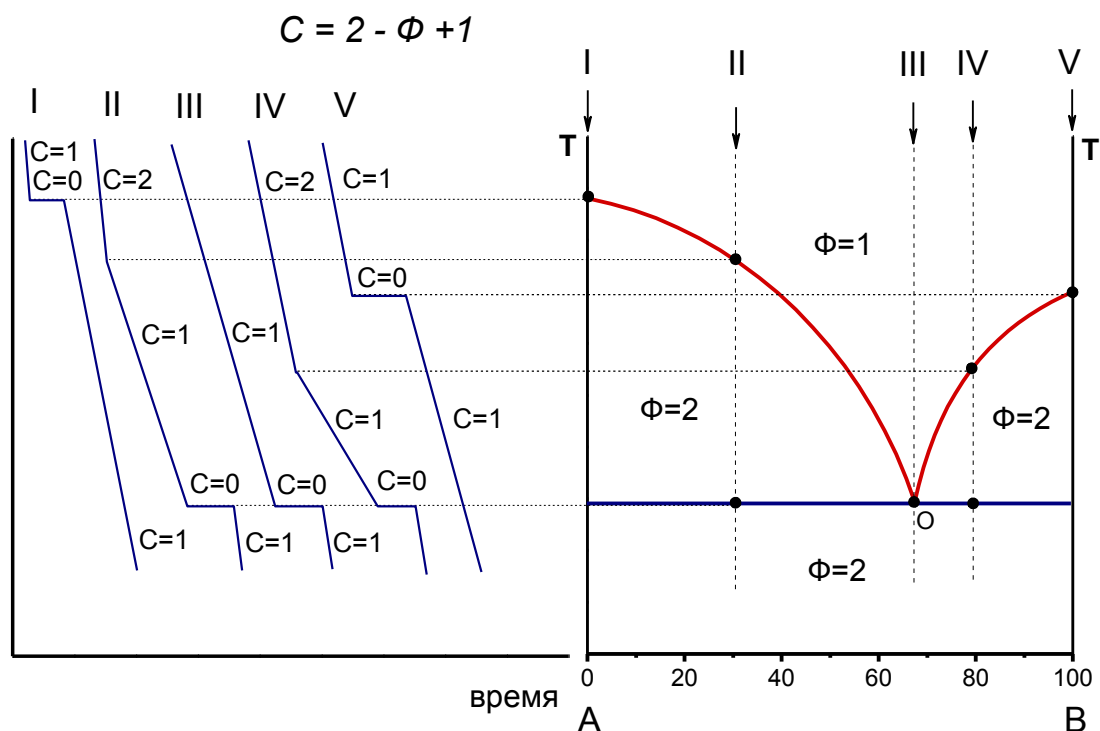


Рис.4.6 Принцип построения диаграмм плавкости двухкомпонентных систем по кривым охлаждения

Для сплавов, образующих механическую смесь, характерна **ликвация** – химическая неоднородность, связанная с различной плотностью веществ в момент кристаллизации. Она проявляется при большой разнице в удельном весе (плотности). При медленном охлаждении более тяжелый компонент оседает на дно сосуда, где протекает кристаллизация.

Примером диаграммы с простой эвтектикой является система $\text{H}_2\text{O}-\text{KCl}$ (рис.7). При 273 К растворимость KCl в воде 21,9% (точка *a*). При 381,6 К и 101325 Па насыщенный раствор KCl, содержащий 36,5% соли, закипает, поэтому дальнейший ход кривой *EaB* обрывается. При смешении льда (или снега) с кристаллами KCl лед начинает таять, соль растворяется в воде и при достаточном количестве льда и соли образуется трехфазная система, состоящая из льда, кристаллов KCl и раствора KCl. В трехфазной системе число степеней свободы равно $C = 3 - 3 = 0$. Таким образом, три фазы могут существовать при эвтектической температуре 262,3 К и составе раствора 19,8% KCl. До тех пор, пока в системе в равновесии находятся три фазы, в равновесной смеси поддерживается температура 262,3 К, что позволяет применять её в качестве охлаждающей смеси.

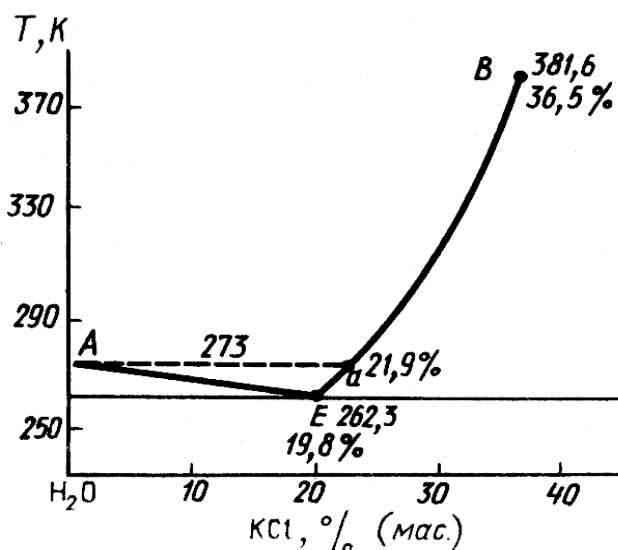


Рис. 4.7 Диаграмма состояния системы $\text{H}_2\text{O}-\text{KCl}$ (простая эвтектика)

ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ ВЕЩЕСТВ, НЕОГРАНИЧЕННО РАСТВОРИМЫХ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ (II рода)

Другие названия диаграммы:

Диаграмма изоморфно плавящихся веществ.

Диаграмма состояния для сплавов, оба компонента которых неограниченно растворимы в твёрдом и жидком состояниях и не образуют химических соединений.

Такого типа диаграммы характерны для веществ, близких по химической природе и строению кристаллических решеток – для изоморфных веществ.

Примерами изоморфных систем являются $\text{Au}-\text{Ag}$; $\text{Cu}-\text{Ni}$; $\text{Cu}-\text{Pt}$; $\text{AgCl}-\text{NaCl}$.

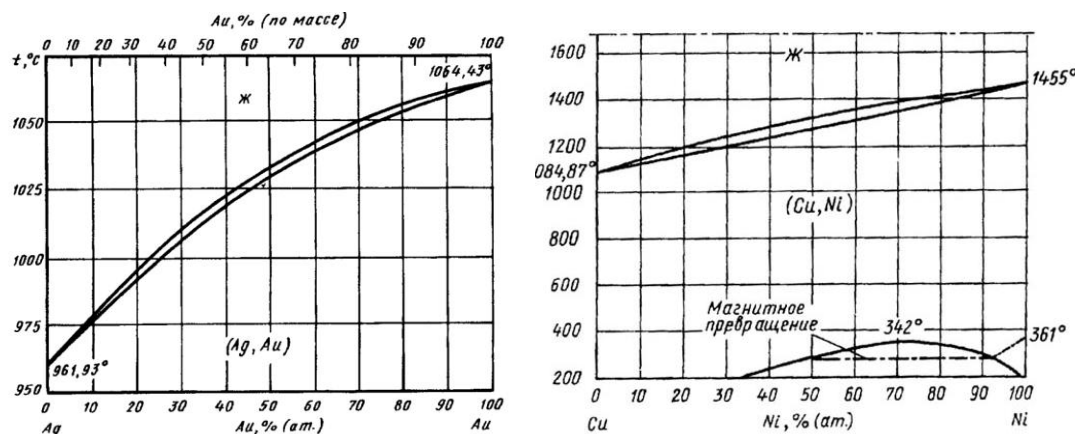


Рис.4.8 Диаграмма состояния изоморфной системы $\text{Au}-\text{Ag}$ и $\text{Cu}-\text{Ni}$

Некоторые металлы (железо, кобальт, никель) отличаются специфическими магнитными свойствами, например, способностью намагничиваться. Магнитное превращение имеет ряд особенностей: магнитные свойства постепенно падают по мере приближения к точке превращения, и эта точка не отвечает скачкообразному изменению свойств, магнитное превращение не

имеет температурного гистерезиса, а увеличение скорости охлаждения не снижает температуры превращения. Изменяются многие электрические, тепловые свойства системы, но магнитные превращения не сопровождаются перекристаллизацией – образованием новых зёрен и изменением решётки. Согласно современным представлениям при магнитных превращениях происходит изменение не в кристаллической структуре металла, а во взаимодействии внешних и внутренних электронных оболочек атомов.

Если же параметры кристаллических решеток или свойства веществ более резко отличаются друг от друга, то на диаграммах могут наблюдаться минимумы (система Au-Cu; Au-Ni) (рис.8), либо максимумы (система Mn-Mn₃C). Согласно первому правилу Гиббса-Розебума твёрдый раствор по сравнению с жидким раствором, находящимся с ним в равновесии, богаче тем компонентом, прибавление которого к расплаву повышает температуру начала кристаллизации твёрдого раствора. По второму правилу Гиббса-Розебума в точках максимума и минимума кривых температур плавления твёрдый раствор и находящийся с ним в равновесии жидкий расплав имеют одинаковый состав.

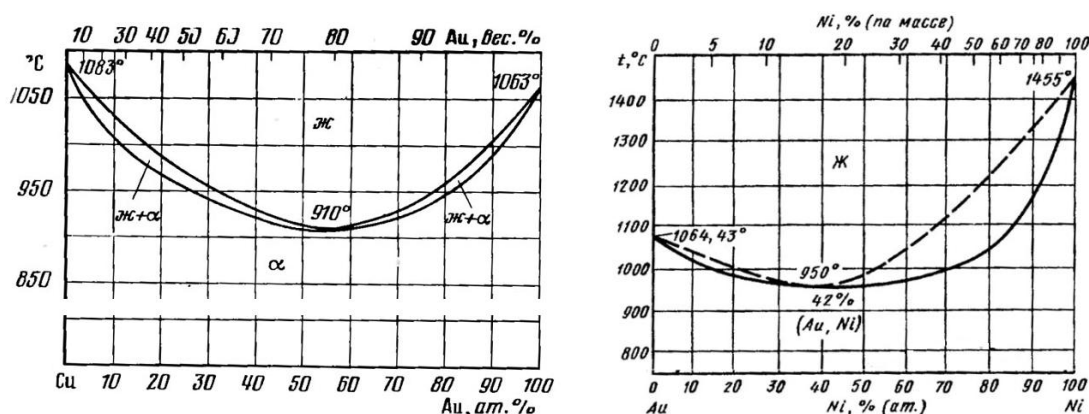


Рис.4.9 Диаграмма состояния изоморфной системы Au-Cu и Au-Ni

Особенностью данной системы (рис.4.10) является то, что оба компонента неограниченно растворяются в жидком и твёрдом состояниях, поэтому возможно существование только двух фаз: жидкого раствора (L) и твёрдого раствора α . Следовательно, трёх фаз быть не может, кристаллизация при постоянной температуре не наблюдается и горизонтальной линии на диаграмме нет, а из расплава начинают появляться кристаллы твердой фазы, представляющие собой твердый раствор A в B или B в A (фаза α). Выделяющиеся кристаллы твёрдого раствора имеют переменный состав, зависящий от температуры. При бесконечно медленном охлаждении процессы диффузии в жидкой и твёрдой фазах (объёмная диффузия), а также процессы взаимной диффузии между ними (межфазная диффузия) имеют скорости, сопоставимые со скоростью процесса кристаллизации, поэтому состав кристаллов выравнивается. В этих условиях сплав после затвердевания будет состоять из однородных кристаллических зёрен твёрдого раствора α , состав которого равен составу исходного расплава. На кривых охлаждения систем, содержащих оба компонента A и B наблюдаются только перегибы (изломы). Площадки на кривых охлаждения характерны только для кристаллизации

ЧИСТЫХ КОМПОНЕНТОВ.

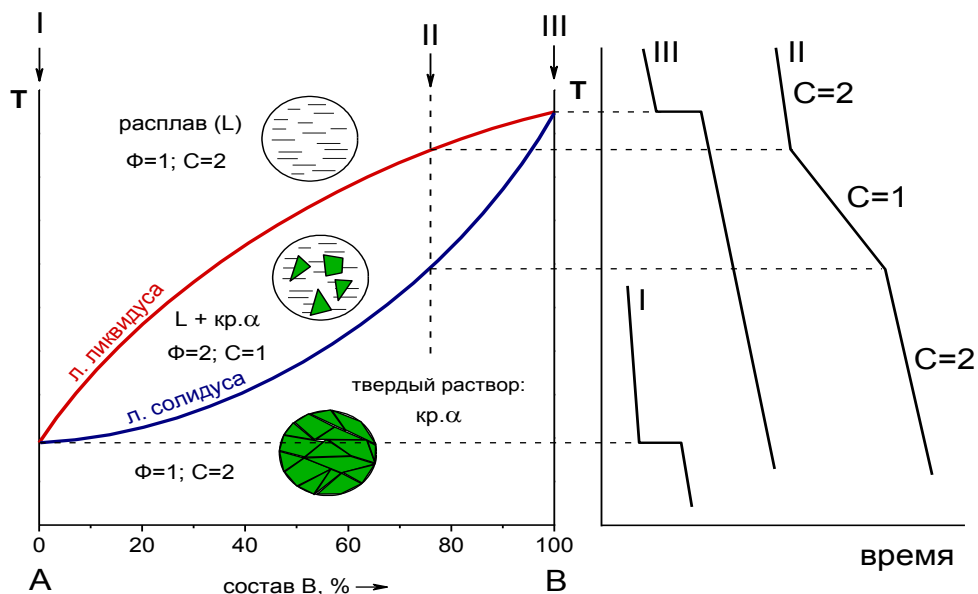
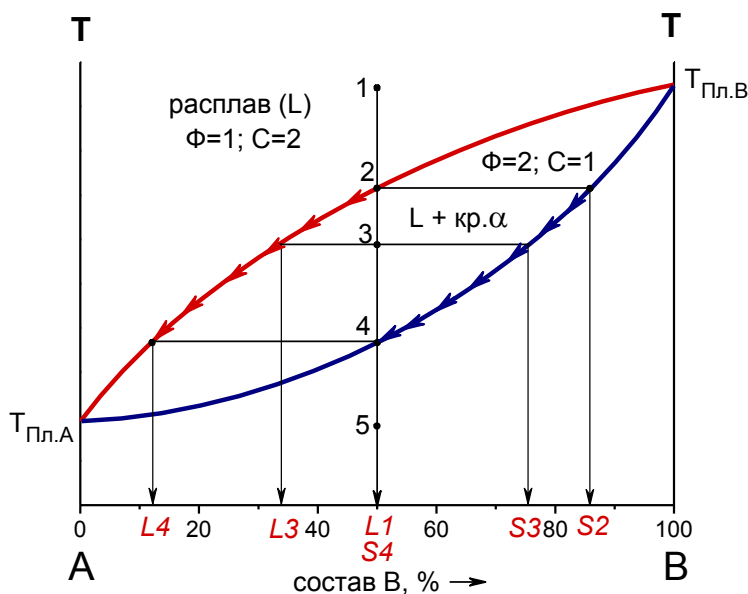


Рис. 4.10 Общий вид диаграммы изоморфно плавящихся веществ и характерные кривые охлаждения

Пример анализа диаграммы плавкости изоморфно плавящихся веществ.



Точка 1. Система гомогенная ($\Phi=1$): расплав, состава L1 (50%A и 50% B). Число степеней свободы $C = 2 - 1 + 1 = 2$ – система бивариантна.

Точка 2. В данной точке из расплава появляются первые кристаллы фазы α , которая представляет собой твердый раствор A в B. Для определения состава равновесных фаз проведем из точки 2 ноду и построим проекции с линий солидуса и ликвидуса на ось составов. Состав жидкой фазы L1 (50%A и 50% B), а состав твердой S2 (86%B и 14% A).

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

Точка 3. По мере охлаждения системы увеличивается масса твердой фазы,

рост кристаллов сопровождается изменением химического состава кристалла по линии солидуса (синие стрелки), а жидкая фаза изменяет свой состав по линии ликвидуса (красные стрелки). Таким образом, химический состав по сечению кристаллов будет переменным: центральная часть обогащена компонентом с большей температурой плавления, а периферия зерна – компонентом с меньшей температурой плавления. Это явление называется **внутрикристаллической ликвацией**. Это явление характерно для сплавов с данным типом диаграмм состояния.

В т.3 система гетерогенна ($\Phi=2$): кристаллы α , состава $S3$ (76% В и 24%А) и расплав, состава $L3$ (33%В и 67%А).

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

Точка 4. В этой точке исчезает последняя капля расплава. Расплав обогащен максимально компонентом с минимальной температурой плавления.

Система гетерогенна ($\Phi=2$): кристаллы α , состава $S4$ (50% В и 50%А) и расплав, состава $L4$ (12%В и 88%А).

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

Точка 5. Система находится полностью в твердом состоянии и представляет собой твердый раствор - фазу α , состава 50%А и 50%В.

ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ ВЕЩЕСТВ ОГРАНИЧЕННО РАСТВОРИМЫХ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ (III рода)

Рассмотренные ранее диаграммы относятся к двум предельным случаям полной нерастворимости и полной растворимости компонентов друг в друге в кристаллическом состоянии. Промежуточное положение между ними занимают диаграммы плавкости ограниченно растворимых в твердом состоянии веществ. Системы такого типа чрезвычайно распространены: Ag-Cu; Cd-Zn; Cd-Bi; Bi-Pb, Sn-Pb; Cu-Al, CaO-MgO и многие другие.

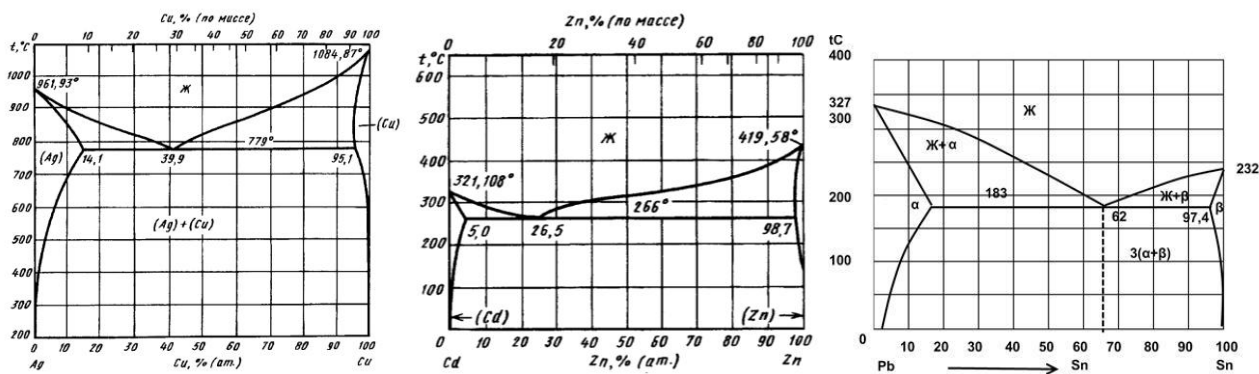


Рис.4.11. Диаграммы плавкости ограниченно растворимых в твердом состоянии веществ: Ag-Cu; Cd-Zn; Sn-Pb.

В общем виде диаграмма плавкости ограниченно растворимых в твердом состоянии веществ (с образованием твердых растворов) и микроструктуры к ней приведены на (рис.12). Для систем данного вида оба компонента неограниченно растворимы в жидком состоянии и ограниченно в твердом, не

образуют химических соединений, присутствуют фазы: жидкость, α и β фаза:

α - твердый раствор компонента В в А;

β - твердый раствор компонента А в В.

В этой системе не образуются фазы, представляющие собой чистые компоненты. Из жидкости могут выделяться только твердые растворы α и β . В твердом состоянии предельная растворимость компонента В в А определяется линией GM, а предельная растворимость компонента А в В - линией FN.

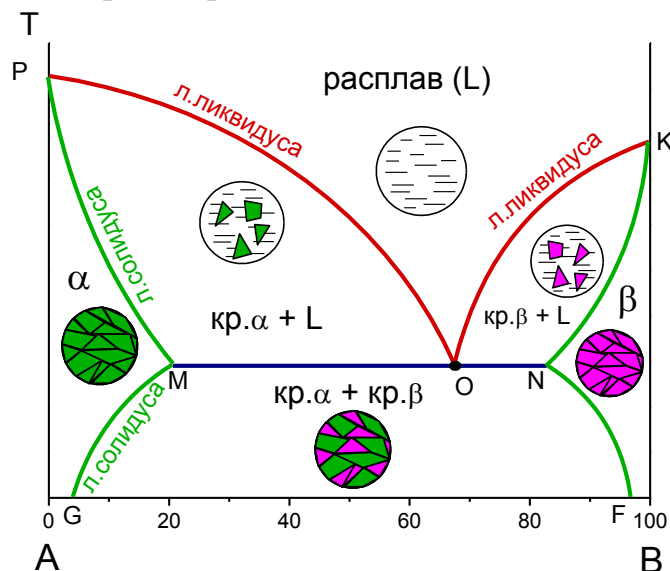


Рис.4.12 Типичный вид диаграммы плавкости ограниченно растворимых в твердом состоянии веществ (с образованием твердых растворов) и микроструктуры к ней

Так, в области ограниченной линией AGMP – система гомогенная: твердый раствор В в А (фаза α). В области BFNK – система гомогенная: твердый раствор А в В (фаза β).

В областях ограниченных линиями MPO и OKN – система гетерогенная: и представляет собой расплав и кристаллы фазы α (область MPO) и расплав и кристаллы фазы β (область OKN). Ниже линии GMNF – система гетерогенная, представляет собой механическую смесь кристаллов фаз α и β .

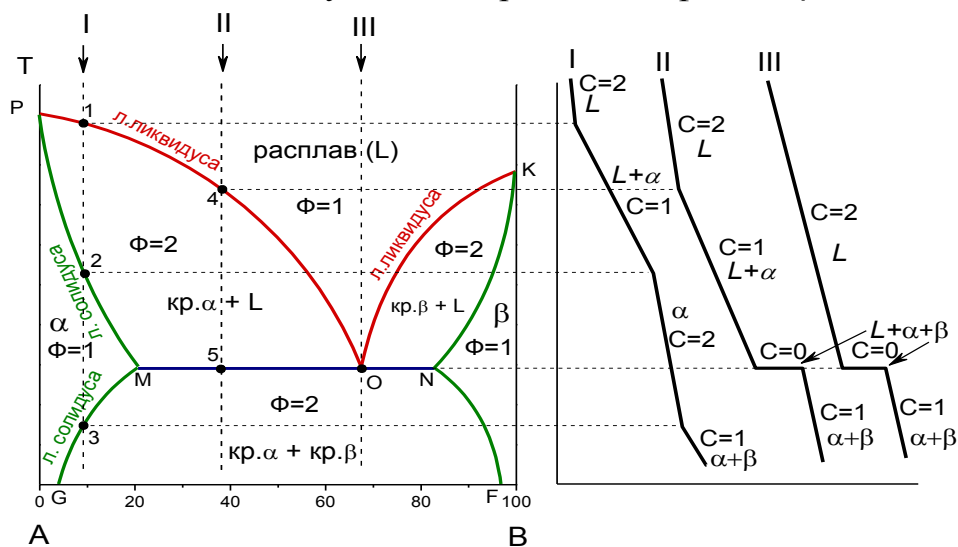


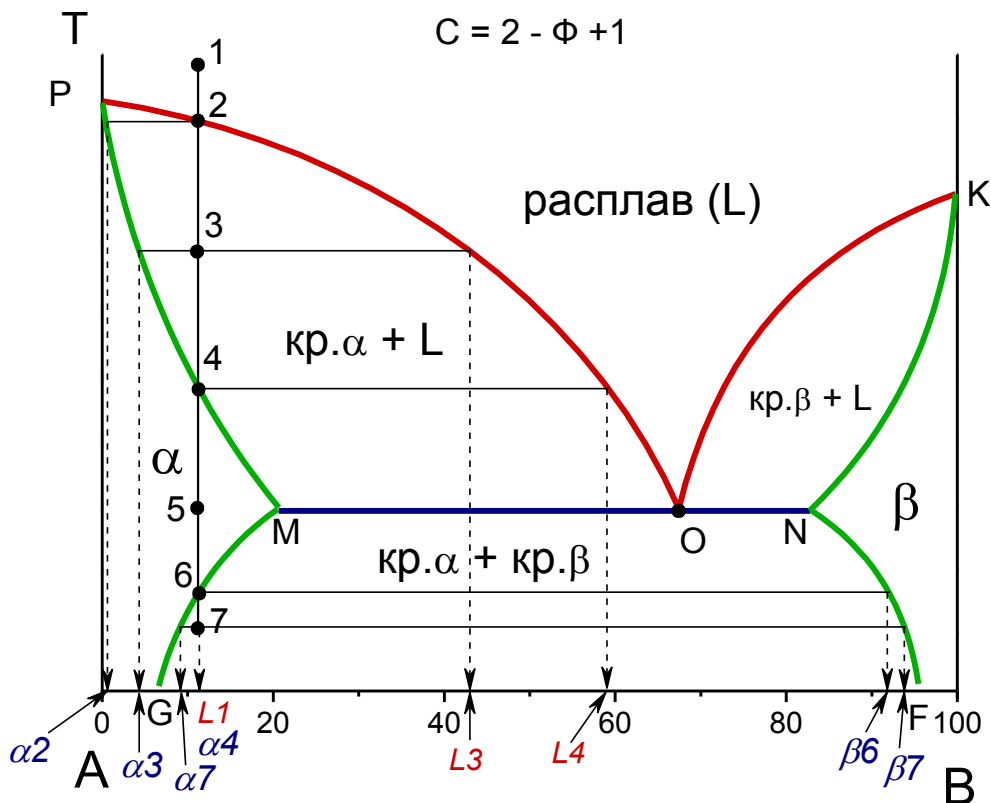
Рис.4.13 Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с ограниченной растворимостью веществ в твердом состоянии и характерные кривые охлаждения

В зависимости от исходного состава расплава можно выделить три основных типа кривых охлаждения:

1. Состав расплава находится левее точки М или правее точки N. Система ведет себя как система изоморфно плавящихся веществ. При охлаждении расплава до температуры, соответствующей линии ликвидуса начинается кристаллизация фазы α (т.1). На кривой охлаждения наблюдается излом. Охлаждение системы сопровождается увеличением массы твердой фазы. На линии солидуса (т.2) исчезает последняя капля расплава. На кривой охлаждения наблюдается второй перелом. Далее следует охлаждение твердой фазы α до пересечения с нижней ветвью линии солидуса (т.3). На кривой охлаждения наблюдается третий излом. Здесь из твердой фазы α в результате рекристаллизации появляется твердая фаза β .
2. Состав расплава находится между точками М и N. Здесь система ведет себя как система неизоморфно плавящихся веществ. При охлаждении расплава до температуры, соответствующей линии ликвидуса начинается кристаллизация фазы α (т.4) или фазы β (если исходный состав лежит между точками О и N). На кривой охлаждения наблюдается излом. Охлаждение системы сопровождается увеличением массы твердой фазы. При охлаждении системы до температуры (т.5), соответствующей линии эвтектики (MN) из расплава начинается кристаллизация твердой фазы β (или α , если исходный состав расплава лежал между точками О и N). В т.5 система состоит из трех фаз: кристаллов α , кристаллов β и расплава, эвтектического состава. Система неинвариантна. На кривой охлаждения наблюдается площадка (задержка) температуры. Как только исчезнет последняя капля расплава, твердая система из механической смеси кристаллов α и β начнет охлаждаться.
3. Расплав эвтектического состава. При охлаждении такого расплава одновременная кристаллизация твердой фазы α и β начинается в точке О. Система неинвариантна, поэтому на кривой охлаждения наблюдается одна площадка.

Пример анализа диаграммы плавления ограниченно растворимых в твердом состоянии веществ

I. Охлаждение из точки 1 в точку 7:



Точка 1. Система гомогенная ($\Phi=1$): расплав, состава L1 (12%B и 88%A). Система бивариантна $C=2-1+1=2$.

Точка 2. В точке 2 из расплава появляются первые кристаллы фазы α . Система гетерогенная ($\Phi=2$): кристаллы α , состава α_2 (98%A и 2%B) и расплав, состава L1 (12%B и 88%A). Система моновариантная $C=2-2+1=1$.

Точка 3. По мере охлаждения масса кристаллов растет, и поверхность зерен кристаллов меняет свой состав (**внутрикристаллическая ликвация**). Система гетерогенная ($\Phi=2$): кристаллы α , состава α_3 (95%A и 5%B) и расплав, состава L3 (43%B и 57%A). Система моновариантная $C=2-2+1=1$.

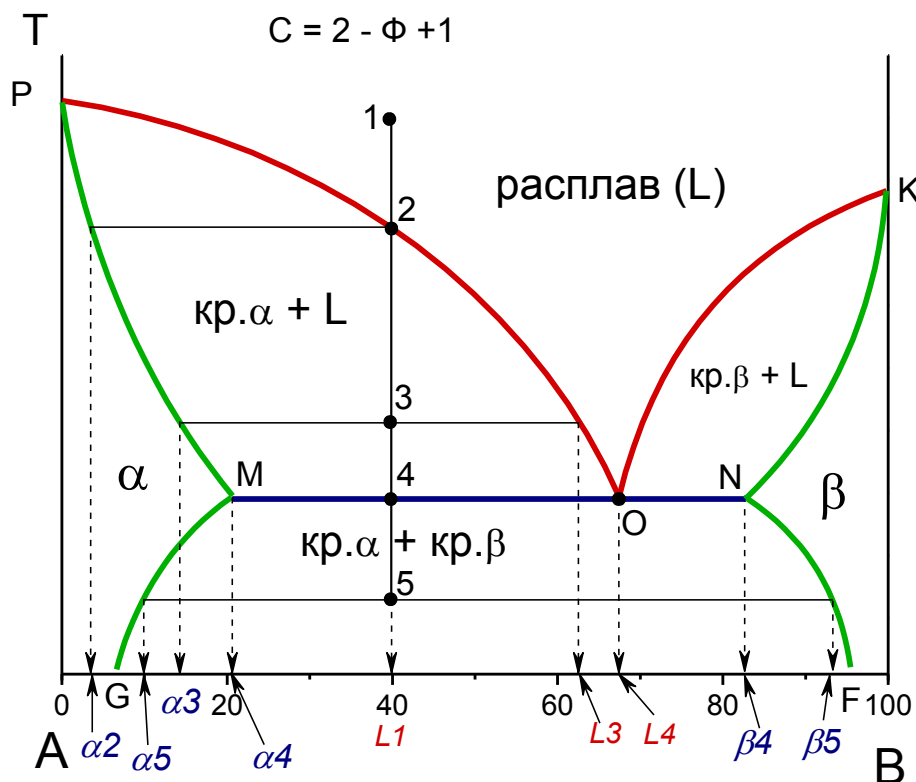
Точка 4. В точке 4 исчезает последняя капля расплава. Система гетерогенная ($\Phi=2$): кристаллы α , состава исходного расплава $L1=\alpha_4$ (88%A и 12%B) и расплав максимально обогащенный компонентом B, состава L4 (59%B и 41%A). Система моновариантная $C=2-2+1=1$.

Точка 5. В точке 5 система гомогенная ($\Phi=1$): кристаллы α , состава α_4 (88%A и 12%B). Система бивариантна $C=2-1+1=2$.

Точка 6. В точке 6 начинается рекристаллизация и из фазы α выделяются *первые* кристаллы фазы β . Система гетерогенна ($\Phi=2$): кристаллы фазы α , состава α_4 (88%A и 12%B) и кристаллы фазы β , состава β_6 (92%B и 8%A). Система моновариантная $C=2-2+1=1$.

Точка 7. По мере охлаждения продолжается рекристаллизация и увеличивается масса кристаллов фазы β . Одновременно изменяется состав кристаллов α . Система гетерогенна ($\Phi=2$): кристаллы фазы α , состава α_7 (91%A и 9%B) и кристаллы фазы β , состава β_7 (94%B и 6%A). Система моновариантная $C=2-2+1=1$.

II. Охлаждение из точки 1 в точку 5:



Точка 1. Система гомогенная ($\Phi=1$): расплав, состава L_1 (60%A и 40%B). Система бивариантна $C=2-1+1=2$.

Точка 2. В точке 2 из расплава появляются первые кристаллы фазы α . Система гетерогенная ($\Phi=2$): кристаллы α , состава α_2 (96%A и 4%B) и расплав, состава L_1 (40%B и 60%A). Система моновариантная $C=2-2+1=1$.

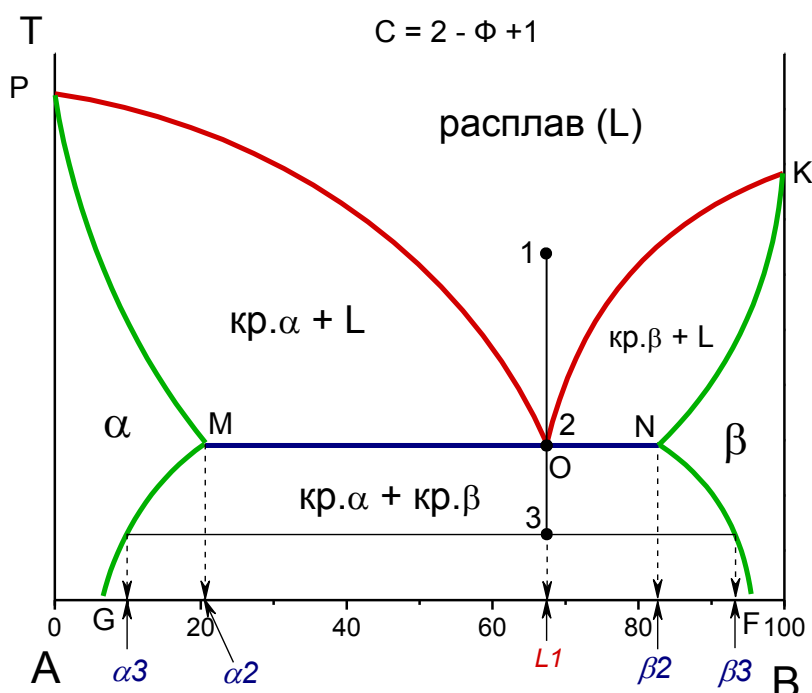
Точка 3. По мере охлаждения масса кристаллов α растет. Система гетерогенная ($\Phi=2$): кристаллы α , состава α_3 (85%A и 15%B) и расплав, состава L_3 (63%B и 47%A). Система моновариантная $C=2-2+1=1$.

Точка 4. В точке 4 из расплава начинается кристаллизация фазы β и продолжается кристаллизация фазы α . Система гетерогенная ($\Phi=3$): кристаллы α , состава α_4 (79%A и 21%B), кристаллы β , состава β_4 (17%A и 83%B) и расплав, эвтектического состава L_4 (68%B и 32%A). Система невариантная $C=2-3+1=0$ – площадка температуры на кривой охлаждения до исчезновения расплава.

Точка 5. При охлаждении происходит рекристаллизация с изменением состава кристаллов α и β . Система гетерогенна ($\Phi=2$): кристаллы фазы α , состава α_5 (90%A и 10%B) и кристаллы фазы β , состава β_5 (93%B и 7%A).

Система моновариантная $C=2-2+1=1$.

III. Охлаждение из точки 1 в точку 3:



Точка 1. Система гомогенная ($\Phi=1$): расплав, **эвтектического** состава L1 (32%A и 68%B). Система бивариантна $C=2-1+1=2$.

Точка 2. В точке 2 из расплава начинается одновременная кристаллизация фазы α и фазы β . Система гетерогенная ($\Phi=3$): кристаллы α , состава α_2 (79%A и 21%B), кристаллы β , состава β_2 (17%A и 83%B) и расплав, **эвтектического** состава L4 (68%B и 32%A). Система **нонвариантная** $C=2-2+1=0$ – площадка температуры на кривой охлаждения до исчезновения расплава.

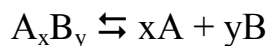
Точка 3. При охлаждении происходит рекристаллизация с изменением состава кристаллов α и β . Система гетерогенна ($\Phi=2$): кристаллы фазы α , состава α_3 (90%A и 10%B) и кристаллы фазы β , состава β_3 (93%B и 7%A). Система моновариантная $C=2-2+1=1$.

ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ ВЕЩЕСТВ ОБРАЗУЮЩИХ УСТОЙЧИВОЕ ХИМИЧЕСКОЕ СОЕДИНЕНИЕ (IV рода)

Другое название диаграммы: Диаграмма состояния системы с образованием химических соединений плавящихся конгруэнтно.

В системах такого типа оба компонента при определенном соотношении образуют одно или несколько устойчивых химических соединений типа A_xB_y (соединение M) со своей собственной кристаллической решеткой. Данные соединения являются устойчивыми при нагревании до температуры их плавления. В этом случае на диаграмме состояния появляется вертикальная линия, соответствующая содержанию компонентов в химическом соединении,

верхняя точка, которой соответствует температуре плавления химического соединения. Вид максимума на кривой плавкости химического соединения зависит от степени его диссоциации при температуре плавления по схеме:



Системы подобного типа образуют многие вещества: Mg-Pb; Mg-Cu; Mg-Ge; Zn-Mg; Mg-Ca; SiO₂-CaO; SiO₂-Al₂O₃ и др.

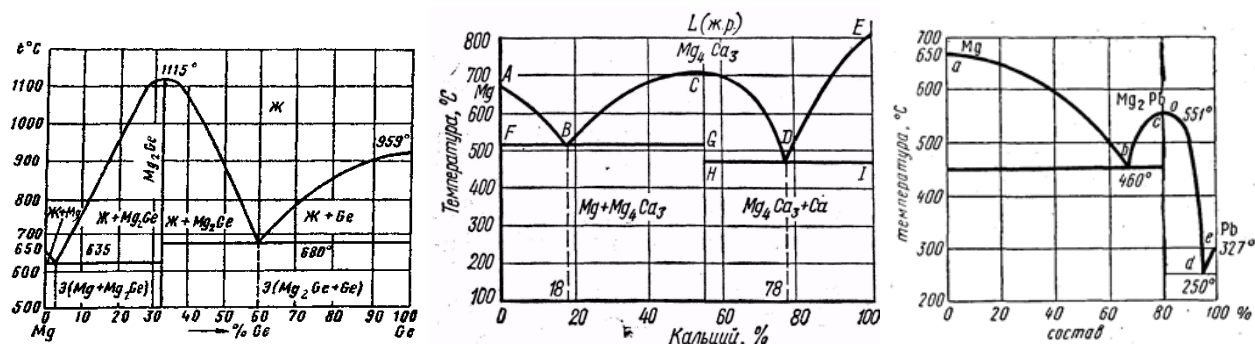
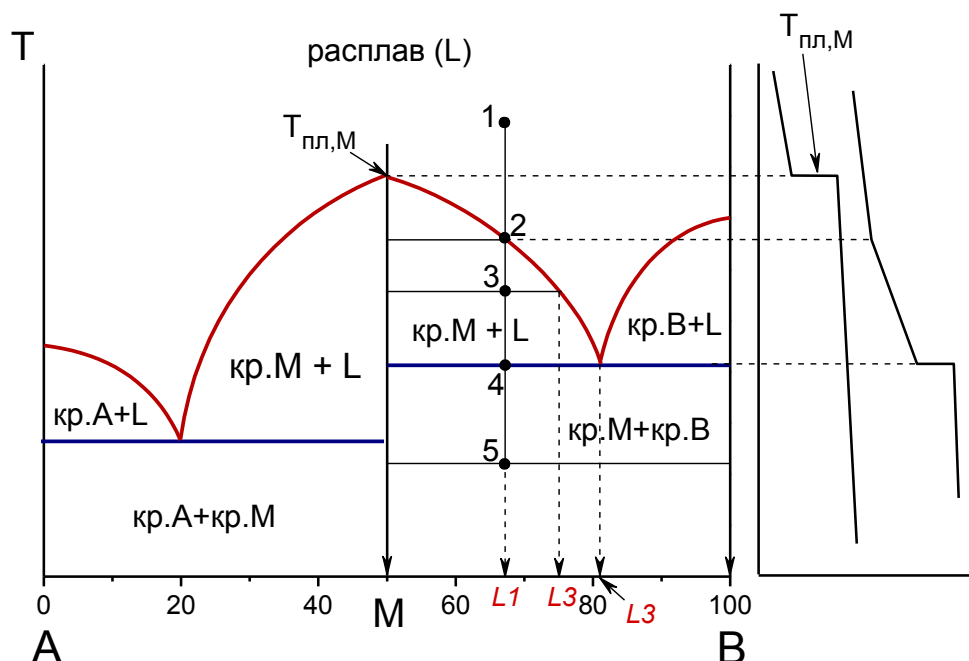


Рис.4.14 Диаграммы плавкости веществ, образующих устойчивое химическое соединение: Mg-Ge; Mg-Ca; Mg-Pb

Чем больше степень диссоциации химического соединения при плавлении, тем более пологим является этот максимум. Чем меньше степень диссоциации химического соединения, тем острее максимум на кривой плавления. В пределе, когда степень диссоциации равна нулю, радиус кривизны ликвидуса превращается в нуль, что отвечает острому максимуму. Точка, отвечающая недиссоциированному химическому соединению, называется **сингулярной** или **дальтоновской** точкой. Характерной особенностью сингулярных точек является то, что при изменении условий равновесия (в частности, температуры или давления) отвечающий им состав не изменяется. Если обозначить соединение A_xB_y (М), то диаграмма разделится на две части, которые аналогичны уже рассмотренным диаграммам, за исключением того, что один из компонентов является химическим соединением. Если же компоненты А и В образуют несколько химических соединений, плавящихся конгруэнтно, на диаграмме плавкости каждому химическому соединению отвечает свой максимум.

Пример анализа диаграммы плавкости конгруэнтно плавящихся веществ



Точка 1. Система гомогенная, находится в виде расплава ($\Phi=1$): расплав, состава $L1$ (30%B и 70%A);

Число термодинамических степеней свободы $C = 2 - 1 + 1 = 2$ – система бивариантна.

Точка 2. Из расплава начинают появляться первые кристаллы устойчивого химического соединения М. Система становится гетерогенной ($\Phi=2$): кр.М + расплав, состава $L1$ (т.к. масса твердой фазы в т.2 ничтожно мала, то состав расплава практически не изменяется по сравнению с т.1).

Число термодинамических степеней свободы $C = 2 - 2 + 1 = 1$ – система моновариантна (данной температуре будет соответствовать определенный состав системы и наоборот).

Точка 3. В равновесии находятся две фазы ($\Phi=2$): кристаллы устойчивого химического соединения М и расплав, состава $L3$.

Число степеней свободы $C = 2 - 2 + 1 = 1$. Система моновариантна.

Точка 4. Из расплава начинается кристаллизация вещества В и продолжается кристаллизация соединения М.

В равновесии находится 3 фазы: кристаллы М, кристаллы В и расплав, эвтектического состава $L4$.

$C = 2 - 3 + 1 = 0$ – система невариантна.

Точка 5. Система гетерогенная ($\Phi=2$) состоит из механической смеси кристаллов устойчивого химического соединения М и вещества В. Система моновариантна ($C = 1$).

Система состава М ведет себя как однокомпонентная. При охлаждении расплава М на кривой охлаждения наблюдается одна площадка, обусловленная кристаллизацией устойчивого химического соединения. Правило фаз Гиббса для системы состава М имеет вид: $C = 1 - \Phi + 1$.

ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ ВЕЩЕСТВ ОБРАЗУЮЩИХ НЕУСТОЙЧИВОЕ ХИМИЧЕСКОЕ СОЕДИНЕНИЕ (IV рода)

Другое название диаграммы: Диаграмма состояния системы с образованием химических соединений, плавящихся инконгруэнтно;

В системах такого типа оба компонента при определенном соотношении образуют одно или несколько соединений типа A_xB_y (соединение М) со своей собственной кристаллической решеткой, которые являются неустойчивыми: при их нагревании ещё до температуры плавления они разлагаются на исходные компоненты А и В.

Температура, выше которой неустойчивое химическое соединение разлагается, называется температурой **перитектики** (T_P). Когда при охлаждении температура системы станет равной T_P , кристаллическое вещество А (или В) вступит в перитектическую реакцию с веществом В (или А), содержащимся в жидкой фазе, в результате чего образуется химическое соединение М.

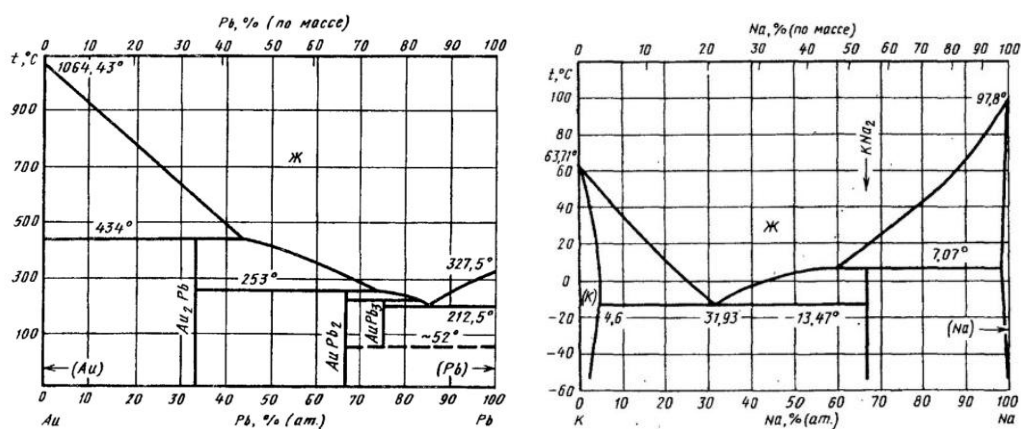
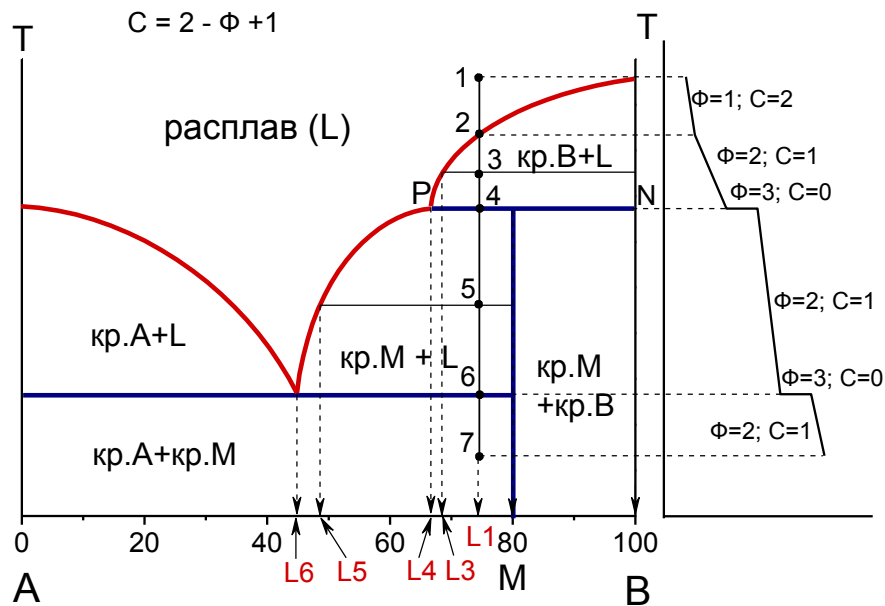


Рис.15. Диаграммы плавкости систем с образованием химических соединений, плавящихся инконгруэнтно : Au-Pb; K-Na

Пример анализа диаграммы плавления инконгруэнтно плавящихся веществ



Точка 1. Система гомогенная, находится в виде расплава ($\Phi=1$): расплав, состава $L1$ (74%B и 26%A);

Число термодинамических степеней свободы $C = 2 - 1 + 1 = 2$ – система бивариантна.

Точка 2. Из расплава начинают появляться первые кристаллы вещества В. Система становится гетерогенной ($\Phi=2$): кр.В + расплав, состава $L1$.

Число термодинамических степеней свободы $C = 2 - 2 + 1 = 1$ – система моновариантна.

Точка 3. В равновесии находятся две фазы ($\Phi=2$): кристаллы вещества В и расплав, состава $L3$ (68%B и 32%A).

Число степеней свободы $C = 2 - 2 + 1 = 1$. Система моновариантна.

Точка 4. Из расплава начинается превращение кристаллов вещества В в кристаллы неустойчивого химического соединения М (ниже линии РN в системе кристаллов В нет).

Точка Р – перитектическая точка; линия РN – линия перитектики. Ниже перитектической температуры становится возможным существования химического соединения М.

В равновесии находится 3 фазы: кристаллы М, кристаллы В и расплав, эвтектического состава $L4$ (66%B и 34%A).

$C = 2 - 3 + 1 = 0$ – система нонвариантна.

Точка 5. В равновесии находятся две фазы ($\Phi=2$): кристаллы неустойчивого химического соединения М и расплав, состава $L5$ (48%B и 52%A).

Число степеней свободы $C = 2 - 2 + 1 = 1$. Система моновариантна.

Точка 6. Из расплава начинается кристаллизация вещества А и продолжается кристаллизация соединения М.

В равновесии находится 3 фазы: кристаллы М, кристаллы А и расплав, эвтектического состава L6 (45%В и 55%А).

$C = 2 - 3 + 1 = 0$ – система нонвариантна.

Точка 7. Система гетерогенная ($\Phi=2$) состоит из механической смеси кристаллов устойчивого химического соединения М и вещества А. Система моновариантна ($C = 1$).

ДИАГРАММА ВЗАИМНОЙ РАСТВОРИМОСТИ ОГРАНИЧЕНО РАСТВОРИМЫХ ВЕЩЕСТВ

Многие вещества имеют ограниченную взаимную растворимость в твердом состоянии, и в некотором интервале температур образуют две фазы твердых растворов (смотри выше диаграмму Cu-Ni или диаграммы плавкости ограниченно растворимых в твердом состоянии веществ).

Другие вещества характеризуются ограниченной взаимной растворимостью в жидком состоянии, образуют две фазы, насыщенных растворов друг в друге при данной температуре.

При некоторой температуре - *критической температуре растворения* – происходит полное взаимное растворение компонентов. Температуру, при которой происходит полное взаимное растворение компонентов в многокомпонентной системе называют **температурой ликвации** (лат. *liquatio* – разжижение, плавление). Системы из двух ограниченно растворимых жидкостей, взаимная растворимость которых возрастает с повышением температуры, называются системами с *верхней критической температурой* (ВКТ), например, анилин–вода, фенол-вода.

Системы, в которых взаимная растворимость увеличивается с уменьшением температуры, называются системами с *нижней критической температурой* (НКТ), например, диэтиламин – вода, триэтиламин – вода.

К системам, которые имеют одновременно ВКТ и НКТ относятся: никотин–вода, вода – метилэтилкетон.

При изменении температуры происходит изменение взаимной растворимости веществ. Возможны три случая (рис.15):

- повышение температуры ведет к увеличению взаимной растворимости жидкости;
- взаимная растворимость увеличивается с понижением температуры;
- взаимная растворимость жидкостей увеличивается и с повышением, и с понижением температуры.

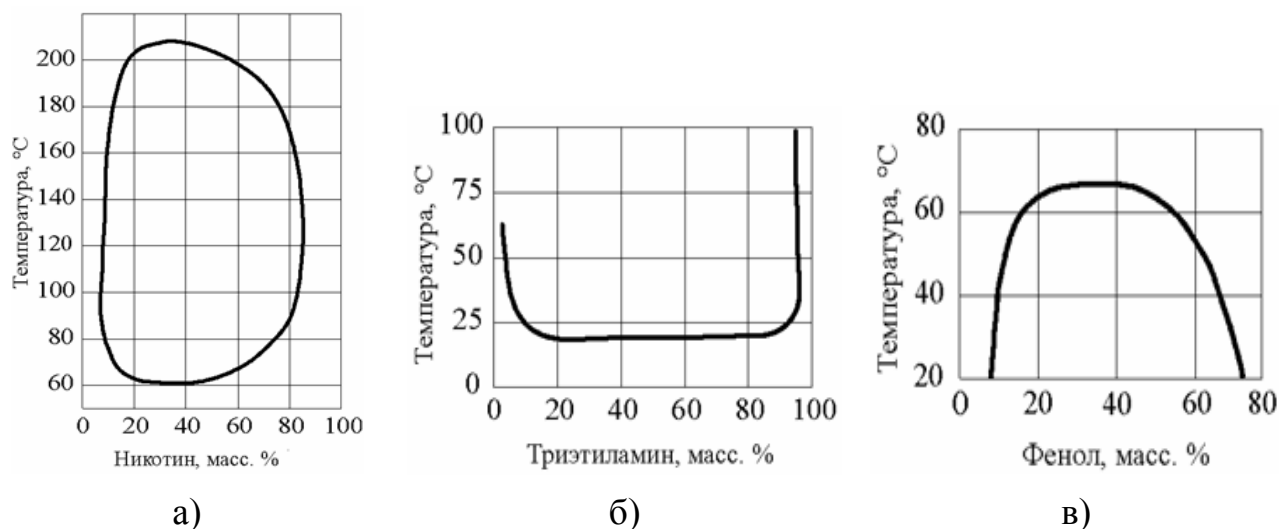


Рис.4.15 Диаграммы состояния систем:

- а) никотин–вода с верхней и нижней критической температурой растворения;
- б) триэтиламин – вода с нижней критической температурой растворения;
- в) фенол-вода с верхней критической температурой растворения.

Если графически изобразить зависимость состава слоев ограниченно растворимых жидкостей от температуры, то на диаграмме состояния получится кривая, разделяющая гомогенную и гетерогенную области. Такая кривая называется **кривой расслоения** или **кривой ликвации**. Любая точка вне заштрихованной области отвечает гомогенной (однослойной) системе. Заштрихованная область отвечает гетерогенной системе.

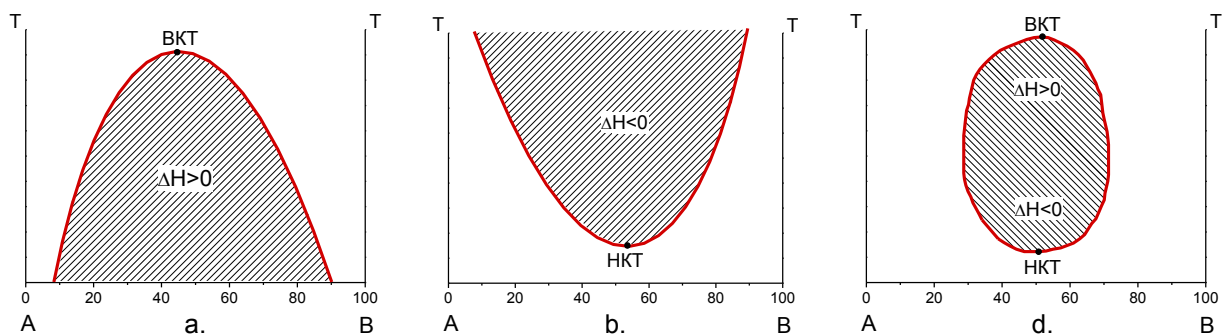
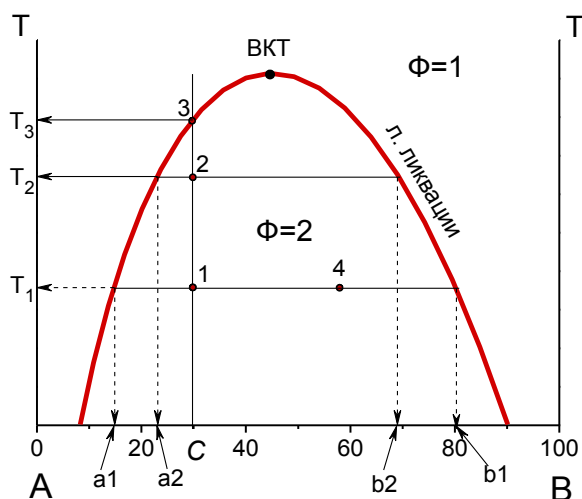


Рис.4.16 Типичные системы с ограниченной взаимной растворимостью жидкостей: а – система с верхней критической температурой растворения; б – система с нижней критической температурой растворения; d – система с верхней и нижней критической температурой растворения

Точки на кривой расслоения характеризуют составы сопряженных (равновесных) фаз.

Пример анализа диаграммы системы с ограниченной взаимной растворимостью жидкостей



Фигуративная точка 1 на рисунке указывает на то, что система суммарного состава С (30 % В и 70 % А), взятая при температуре T_1 , представляет собой гетерогенную систему, состоящую из насыщенного раствора В в А, состава a_1 (15 % В, 85 % А) и равновесного с ним насыщенного раствора А в В, состава b_1 (80 % В, 20 % А).

При повышении температуры системы (T_2) увеличивается взаимная растворимость компонентов А и В. В T_2 система гетерогенная, состоит из насыщенного раствора В в А, состава a_2 (23 % В, 77 % А) и равновесного с ним насыщенного раствора А в В, состава b_2 (69 % В, 31 % А).

При дальнейшем нагревании происходит сближение составов сопряженных растворов. При температуре T_3 происходит полное взаимное растворение компонентов.

Система в точке 1 и точке 4 будет характеризоваться наличием двух фаз одинакового состава (a_1 и b_1), однако, системы будут отличаться соотношением масс фаз (по правилу рычага).

Для определения положения критической точки на подобной диаграмме применяется правило В.Ф.Алексеева, согласно которому середины нод, расположенных между точками, изображающими составы равновесных жидких фаз, лежат на одной прямой, идущей от критической точки. Для большинства систем такая линия не перпендикулярна оси состава.

Наличие ВКТ или НКТ зависит от теплового эффекта растворимости рассматриваемых жидкостей. Если взаимное растворение сопровождается поглощением тепла (эндотермический процесс, $\Delta H > 0$), то в системе будет иметь место верхняя критическая температура. Если взаимное растворение сопровождается выделением теплоты (экзотермический процесс, $\Delta H < 0$), то в системе будет иметь место нижняя критическая температура. Для систем с ВКТ и НКТ (никотин-вода) при изменении температуры тепловой эффект меняет

свой характер.

ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

Способы выражения составов в трехкомпонентных системах

Для трехкомпонентной системы, на равновесие которой влияют только температура, давление и концентрации компонентов, правило фаз Гиббса выражается соотношением:

$$C = 5 - \Phi.$$

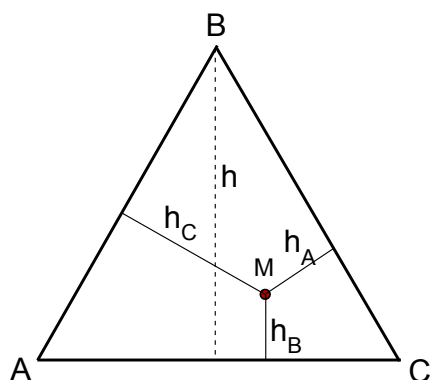
Таким образом, в трехкомпонентной системе одновременно могут находиться не более пяти фаз, а максимальная вероятность системы равна 4.

В трехкомпонентной системе при $P = \text{const}$, согласно правилу фаз Гиббса, максимальное число сосуществующих фаз составляет 4 ($C = 3 - \Phi + 1 = 0$). В области существования одной гомогенной фазы система тривариантна $C = 3$. Поэтому для построения диаграммы состояния необходимы три оси координат, по которым можно было бы откладывать температуры и концентрации каких-либо двух из трех компонентов. Это, однако, неудобно из-за того, что концентрацию третьего компонента надо определять по разности. Чтобы избежать этого, для выражения состава используют равносторонний треугольник, на сторонах которого откладываются концентрации компонентов. Такой треугольник называют **концентрационным**.

Вершины треугольника соответствуют чистым веществам A , B и C , т.е. их стопроцентному содержанию или молярным долям, равным единице. Каждая из равных сторон треугольника представляет составы трех двухкомпонентных систем $A - B$, $A - C$ и $B - C$. Эти стороны обычно делятся на 100 или 10 равных частей. Любая точка внутри треугольника отражает состав системы в массовых % (или молярных долях).

Существует два способа выражения состава трехкомпонентной системы на концентрационном треугольнике: метод Гиббса и метод Розебума. Оба метода основаны на свойствах равностороннего треугольника.

Метод Гиббса

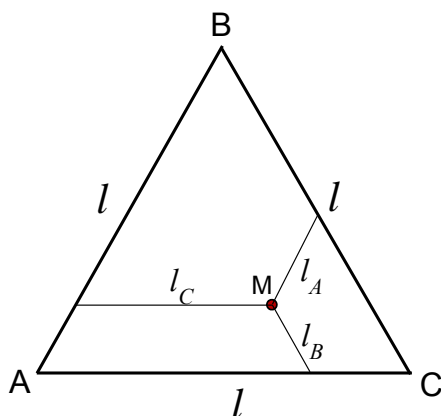


Метод основан на том свойстве равностороннего треугольника, что сумма перпендикуляров, опущенных из любой точки внутри треугольника на его стороны, равна высоте h . Этот отрезок (высота) соответствует 100% какого-либо компонента. Например, для точки **М** сумма перпендикуляров $h_A + h_B + h_C = h = 100\%$.

$$\frac{h_A}{h} + \frac{h_B}{h} + \frac{h_C}{h} = 1$$

$$\frac{h_A}{h} = x_A; \frac{h_B}{h} = x_B; \frac{h_C}{h} = x_C$$

Метод Розебума



В данном способе за 100% принимают сторону треугольника и наносят сетку линий, параллельных каждой стороне. Сумма отрезков таких линий, исходящих изданной точки **М** и кончающихся на сторонах треугольника есть постоянная величина, равная любой из сторон. На рис. 4.14 эти линии показаны пунктиром. Для выбранной точки $l_A + l_B + l_C = l = 100\%$.

$$\frac{l_A}{l} + \frac{l_B}{l} + \frac{l_C}{l} = 1$$

$$\frac{l_A}{l} = x_A; \frac{l_B}{l} = x_B; \frac{l_C}{l} = x_C$$

Диаграмма состояния трехкомпонентной системы не может быть представлена на плоскости даже при постоянном давлении, так как температура должна откладываться на координатной оси, перпендикулярной плоскости концентрационного треугольника.

На рис.4.17 представлена простейшая объемная диаграмма состояния трехкомпонентной системы, в которой компоненты неограниченно растворимы друг в друге в жидком состоянии и совсем нерастворимы в твердом. Она является аналогом диаграммы двухкомпонентной системы первого типа. Графические изображения всех состояний системы находятся в призматическом пространстве. В его основании находится концентрационный треугольник, к сторонам которого перпендикулярны боковые плоскости. Каждая такая плоскость, по вертикальным координатам которой откладывается температура, представляет собой диаграмму состояния одной из трех двухкомпонентных систем. Три криволинейные поверхности Ae_1Ee_2 , Be_1Ee_3 и Ce_2Ee_3 являются поверхностями ликвидус. Они представляют геометрические места точек, соответствующих составам и температурам, при которых из однородной жидкости (расплава) начинается кристаллизация чистых компонентов A , B к C соответственно. Пунктирные кривые e_1E , e_2E и e_3E образованы пересечением двух смежных поверхностей и отражают изменения концентрации расплава, насыщенного одновременно двумя компонентами при изменении температуры. Например, кривая e_1E показывает изменение состава тройного расплава при

равновесии с кристаллами A и B при изменении температуры, например, при охлаждении. Эту кривую можно также рассматривать как описывающую понижение температуры кристаллизации двойной эвтектики $A-B$ в зависимости от концентрации добавляемого третьего компонента C .

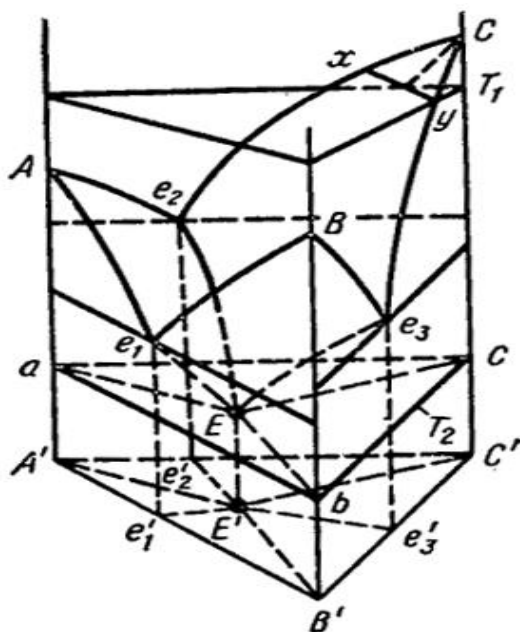
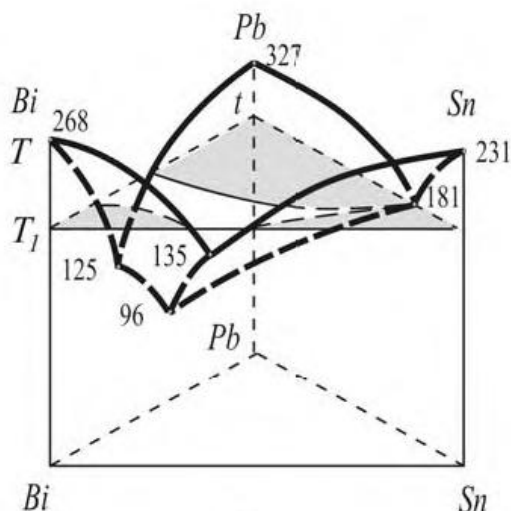


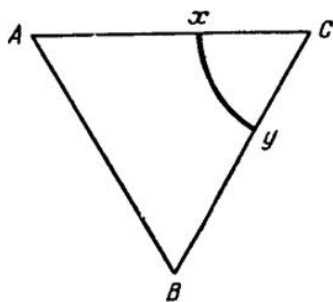
Рис. 4.17 Диаграмма плавкости системы из трёх компонентов, не образующих химических соединений и твёрдых растворов, при $P = \text{const}$

Три подобные друг другу кривые e_1E , e_2E и e_3E пересекаются в точке E , соответствующей равновесию расплава с кристаллами A , B и C . Так как здесь существуют четыре фазы, то согласно правилу фаз Гиббса число степеней свободы равно нулю ($C = 3 - 4 + 1 = 0$). В точке E происходит кристаллизация тройной эвтектики, состоящей из компонентов A , B и C . При наблюдении структуры такой эвтектики под микроскопом видны относительно крупные кристаллы A , B и C и смесь мелких кристалликов этих же компонентов, образовавшаяся при затвердевании тройного эвтектического расплава, происшедшего без изменения состава. Подобные тройные и четверные эвтектики таких металлов, как Pb , Bi , Sn , Cd , используют в качестве припоев и легкоплавких сплавов.

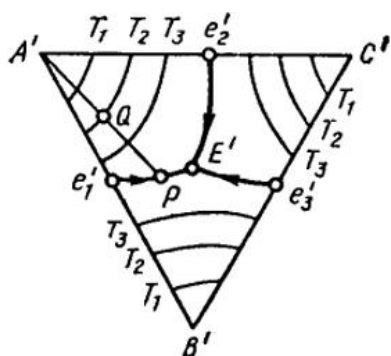
Сплав Вуда Bi (50%), Pb (25%), Sn (12,5%), Cd (12,5%) плавится при $68,7^\circ C$ и представляет собой четверную эвтектику.

Трехкомпонентная система, содержащая Bi (52,5%), Pb (32,0%) и Sn (15,5%), образует *тройную эвтектику* (сплав Розе), которая является наиболее легкоплавкой системой с температурой плавления $96^\circ C$:





Сечения объемной диаграммы горизонтальными плоскостями дают изотермические разрезы диаграмм тройных систем, т.е. отражают фазовые равновесия при одной постоянной температуре. Например, такое сечение диаграммы, приведенной выше, при температуре T показано в виде треугольника ABC . Кривая xy на этом рисунке есть сечение поверхности Se_2Ee_3 горизонтальной плоскостью. Криволинейный треугольник xyC ограничивает область двухфазного равновесия между расплавом и кристаллами C . Вне этого треугольника существуют лишь однородные расплавы. При более низких температурах (ниже точек A и B) из расплава начинается кристаллизация компонентов A и B , и на горизонтальных сечениях появляются двухфазные области, прилегающие к осям AA' и BB' . Они подобны области xyC . По мере понижения температуры протяженность всех трех двухфазных областей увеличивается. Наконец, при температуре T_E они смыкаются, образуя плоскость тройной эвтектики abc или плоскость солидус. Ниже этой температуры жидкая фаза не существует.



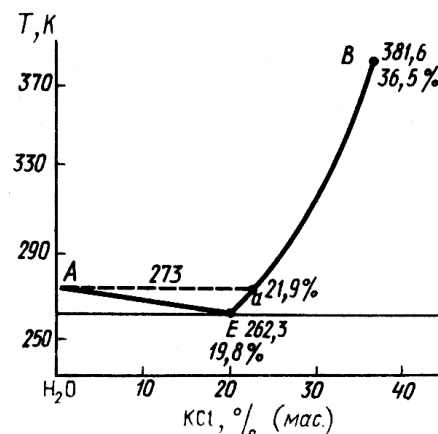
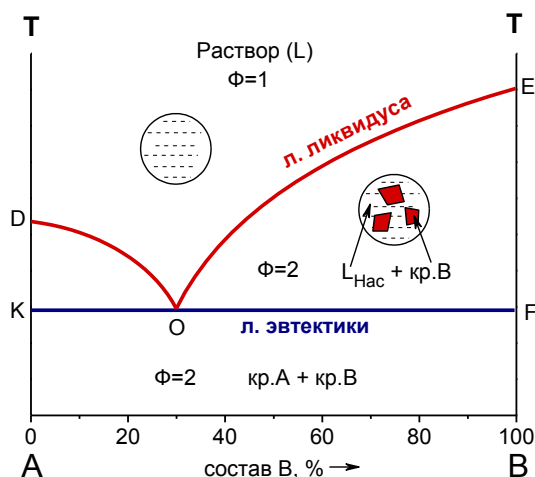
На рисунке представлена тройная диаграмма состояния на плоскости. Здесь на проекциях поверхностей кристаллизации компонентов ($A_1e_1Ee_2A_1$, $B_1eEe_3B_1$, $C_1e_2Ee_3C_1$) нанесены изотермы, подобные xy при разных температурах. С помощью этого рисунка можно проследить за превращениями при охлаждении (или нагревании) какого-либо сплава, например, при T_1 , T_2 и T_3 , когда $T_1 > T_2 > T_3$.

Растворимость твердых тел в жидкости. Уравнение Шредера

Растворимостью твердого вещества в жидкости называется концентрация насыщенного раствора, находящегося в равновесии с твердой фазой при данной температуре.

Растворимость твёрдых тел в жидкостях зависит от природы растворяемого вещества, растворителя, температуры, давления, присутствия в растворе посторонних веществ, особенно электролитов.

Растворимость твердых веществ в жидких растворителях описывается диаграммой с простой эвтектикой. Правая ветвь линии ликвидуса OE является кривой температурной зависимости растворимости вещества B в растворителе A . Для растворимости KCl в воде линией растворимости будет линия EB :



Аналитически вид линии ликвидуса описывается уравнением Шредера. Другими словами, уравнение Шредера описывает влияние температуры на состав жидкости в ассоциации $L_{Нас} + \text{кр.В}$ (насыщенный раствор – кристаллы чистого компонента).

В виде соотношения

$$\ln X_{Нас} = -\frac{\Delta H_{Пл}}{R} + const$$

уравнение было впервые выведено русским физико-химиком И.Ф.Шредером (1890). В дифференциальном виде уравнение имеет следующий вид:

$$\frac{d \ln X_{Нас}}{dT} = \frac{\Delta H_{Пл}}{R \cdot T^2}$$

Данное уравнение Шредера отличается от уравнения Клапейрона-Клаузиуса тем, что вместо давления насыщенного пара испаряемого вещества в него входит концентрация растворяемого вещества в насыщенном растворе $X_{Нас}$, а вместо теплоты испарения – *теплота плавления* $\Delta H_{Пл}$, потому что как при растворении, так и при плавлении происходит разрушение кристаллической решетки. Согласно уравнению Шредера, зависимость логарифма концентрации насыщенного раствора от обратной температуры должна носить линейный характер, угловой коэффициент этой прямой должен быть пропорционален теплоте плавления растворенного вещества. Из этого уравнения вытекают два следствия:

- 1) чем выше температура, тем больше растворимость твердых веществ в жидкостях;
- 2) чем выше температура плавления или теплота плавления твердого вещества, тем меньше его растворимость в жидкостях.

Если проанализировать уравнение Шредера в интегральном виде для двух температур:

$$\ln X_{Нас} = \frac{\Delta H_{пл}(T - T_{пл})}{R \cdot T \cdot T_{пл}},$$

то растворимость с повышением температуры должна возрастать и для различных растворителей при одинаковой температуре должна быть одинаковой. Действительно, чем больше T , тем меньше разность $(T - T_{пл})$ и тем ближе к нулю $\ln X_{Нас}$, а $X_{Нас}$ ближе к единице. Наоборот, чем больше $T_{пл}$ или $\Delta H_{пл}$, тем больше отрицательная величина произведения $\Delta H_{пл}(T - T_{пл})$, т.е. тем больше по абсолютному значению отрицательная величина $\ln X_{Нас}$ и тем меньше, соответственно, величина $X_{Нас}$.

Однако в действительности растворимость твердых веществ в жидкостях очень сильно зависит от природы растворителя и не для всех веществ увеличивается при нагревании. Сделанное при выводе уравнения Шредера допущение о том, что тепловые эффекты процессов растворения и плавления одинаковы, справедливо лишь для немногочисленных систем с идеальной растворимостью (например, для системы бензол – дифенил). В неидеальных системах теплоты растворения определяются не только тепловым эффектом разрушения кристаллической решетки растворяемого вещества; тут большое влияние оказывают силы взаимодействия между частицами растворенного вещества и молекулами растворителя (сольватация). В результате суммарный тепловой эффект может быть положительным, отрицательным или равным нулю, и поэтому растворимость при увеличении температуры может увеличиваться, уменьшаться или оставаться почти неизменной, что и подтверждается экспериментально. В случае неидеальных систем растворимость удовлетворительно описывается уравнением Шредера только в области составов, примыкающих к началу линии ликвидуса.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Голиков Г.А. Руководство по физической химии. – М.: Высш. шк., 1988. – 382 с.
2. Стромберг А.Г., Сёмченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высш. шк., 1988.
3. Кудряшов И.В., Каретников Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высш. шк., 1991. – 526 с.
4. Киселёва Е.В., Каретникова Г.С., Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высш. шк., 1983. – 456 с.
5. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. Мищенко К.С., Равделя А.А. – Л.: Химия, 1983. – 231 с.