

## **Часть IV. Фазовые и химические превращения**

Глава 17. **Реальные газы.** Межмолекулярные взаимодействия (2). Газ Ван-дер-Ваальса (5). Изотермы газа Ван-дер-Ваальса (6). Критическая точка, закон соответственных состояний (7). Сжижение газов, процесс Джоуля–Томсона (9).

Глава 18. **Фазовые переходы.** Фазовые переходы первого и второго рода (12). Химический потенциал (13). Условие фазового равновесия (15). Уравнение Клапейрона–Клаузиуса (17). Равновесие между паром и конденсированной фазой (19). Испарение и кипение (21). Возгонка (сублимация) и осаждение (десублимация) (22). Равновесие трех фаз (24). Метастабильные состояния, камера Вильсона и пузырьковая камера (26).

Глава 19. **Химические реакции.** Условие химического равновесия (28). Химическое равновесие в идеальном газе (29). Сравнение с теорией столкновений (30). Закон действующих масс, принцип Ле Шателье (32). Химические реакции и первое начало термодинамики, закон Гесса (33).

## Глава 17. Реальные газы

### 17.1. Межмолекулярные взаимодействия

Модель идеального газа является лишь приближением к реальной ситуации, которое хорошо описывает свойства газа только при низких давлениях и/или высоких температурах. Увеличение давления или понижение температуры приводит ко все большему отклонению уравнения состояния газа от уравнения идеального газа. В конце концов происходит конденсация газа в жидкость – то, что уравнением идеального газа никак не описывается. Отклонение от уравнения идеального газа связано с межмолекулярными взаимодействиями, которыми в модели идеального газа пренебрегается. Хотя эти взаимодействия значительно более слабые, чем приводящие к образованию химических связей между атомами внутримолекулярные взаимодействия, они оказывают значительное влияние на свойства вещества в целом.

Межмолекулярные силы отталкивания резко возрастают на малых расстояниях между молекулами, они обусловлены наличием собственного объема молекул и квантовомеханическим принципом Паули, который препятствует формированию новых внутримолекулярных химических связей. Притяжение же между молекулами имеет дальнедействующий характер. Именно притяжение приводит к конденсации газа в жидкость.

Полярные молекулы (такие как  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) обладают дипольным моментом (см. п. 4.3) и поэтому взаимодействуют между собой путем электростатического притяжения и отталкивания. На рис. 17.1 схематически показаны две ситуации: сверху – с противоположно направленными (антипараллельными) диполями, внизу – с одинаково направленными (параллельными) диполями. В первом случае имеет место отталкивание двух молекул (положительные заряды в двух молекулах находятся ближе друг к другу, чем положительный и отрицательный), во втором – притяжение (здесь все наоборот). В случае отталкивания энергия взаимодействия больше, чем в случае притяжения, и тогда в условиях термического равновесия из закона распределения Больцмана вторая ситуация становится более вероятной. То есть две показанные на рис. 17.1 ситуации являются неравноценными, и в среднем молекулы будут притягиваться. Можно рассуждать и несколько иначе – не с точки зрения энергий, а с точки зрения сил, действующих, например, со стороны левого диполя на правый. В первом случае расположение диполей неустойчиво, и малейшее отклонение правого диполя от оси приведет к его развороту в параллельное положение. То есть в результате молекулы будут опять-таки притягиваться.

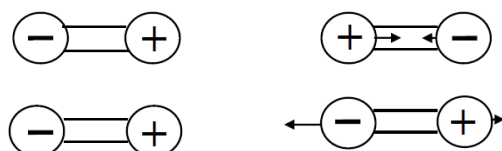


Рис. 17.1.

По схожему механизму взаимодействуют полярные и неполярные молекулы, а также неполярные молекулы между собой. При взаимодействии полярных молекул с неполярными – см. рис. 17.2 – в неполярных молекулах появляется наведенный «мгновенный» дипольный момент, который обусловлен наличием рядом полярной

дипольной молекулы. Действительно, показанная на рис. 17.2 нижняя конфигурация является энергетически более выгодной, чем верхняя, и из закона Больцмана поэтому она является более вероятной.

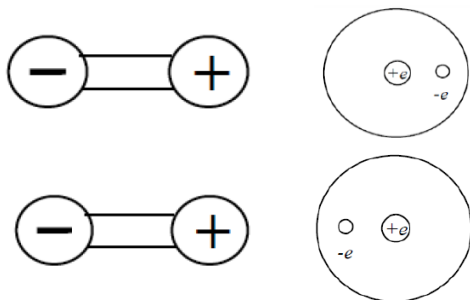


Рис. 17.2.

Случай взаимодействия неполярных молекул показан схематически на рис. 17.3. Здесь наведенный дипольный момент в молекулах обусловлен просто наличием в соседних молекулах разделенных в пространстве отрицательного электрона и положительного ядра. Так как параллельная ориентация «диполей» (на рисунке внизу) соответствует более низкому значению энергии электростатического взаимодействия по сравнению с ситуацией противоположной ориентации (на рисунке сверху), то по закону Больцмана ситуация справа становится более вероятной. Поэтому при усреднении по всем возможным взаимным ориентациям двух молекул в каждой из них возникнет наведенный дипольный момент.

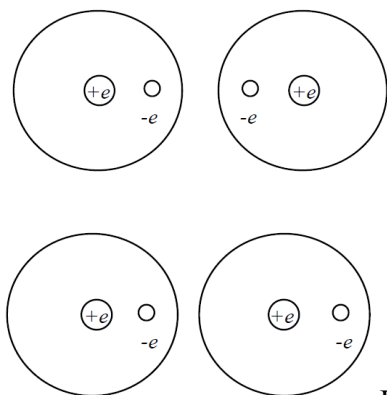


Рис. 17.3

Рассмотренное выше взаимодействие двух дипольных молекул называется диполь-дипольным (иногда дипольно-ориентационным) взаимодействием. Взаимодействие между полярными и неполярными молекулами называется индукционным или поляризационным механизмом, иногда оно называется также дебаевским механизмом (в честь П. Дебая). Взаимодействие между неполярными молекулами называется дисперсионным взаимодействием Лондона, или просто дисперсионным взаимодействием. Все эти три типа приводящих к притяжению между молекулами взаимодействия называются вместе ван-дер-ваальсовскими взаимодействиями. Иногда к ван-дер-ваальсовским взаимодействиям относят также и приводящее к отталкиванию взаимодействие молекул при их близком сближении.

Можно определить, как энергия взаимодействия спадает с расстоянием. Электрическое поле, создаваемое диполем в точке, определяемой радиус-вектором  $\vec{r}$  – см. рис. 17.4 – является суммой полей от двух зарядов. Ось z на рисунке направлена вдоль направления диполя (то есть в направлении от отрицательного заряда к положительному). Рассчитаем суммарное поле на большом расстоянии,  $r \gg d$ , где  $d$  – расстояние между двумя зарядами диполя. Для простоты ограничимся случаем, когда угол  $\theta = 0$ . С учетом малости отношения  $r/d$  для поля  $E_z$  в этом случае имеем:

$$E_z = \frac{e}{(r-d/2)^2} - \frac{e}{(r+d/2)^2} \approx 2 \frac{ed}{r^3} = 2 \frac{q}{r^3},$$

где  $q = ed$  есть дипольный момент.

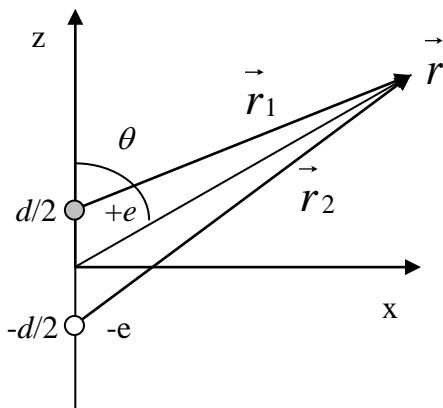


Рис. 17.4.

Таким образом,  $E_z$  спадает обратно пропорционально кубу расстояния. Достаточно просто рассчитать электрические поля и для произвольного угла  $\theta$ , выкладки при этом получатся более громоздкие, однако основная закономерность будет такая же – поле диполя спадает обратно пропорционально кубу расстояния. (Напомним, что для одиночного заряда электрическое поле спадает обратно пропорционально квадрату расстояния).

Электрическое поле одного диполя  $\vec{E}_1$  взаимодействует с соседним диполем  $\vec{q}_2$ , энергия этого взаимодействия согласно (3.18) есть  $-\vec{q}_2 \vec{E}_1$ . В газе необходимо однако учитывать тепловое движение молекул и влияние распределение Больцмана на долю молекул с той или иной энергией взаимодействия. Из материала п. 3.5 мы знаем, что существует ориентирующее действие электрического поля  $\vec{E}$ , которое и в условиях теплового движения диполей приводит к ненулевому среднему значению взаимодействующего с ним диполя  $\vec{q}$ ; согласно (3.22), это среднее значение, обозначим его здесь как  $\bar{\vec{q}}$ , пропорционально электрическому полю  $\vec{E}$ . Тогда энергия взаимодействия двух хаотически реориентирующихся диполей будет пропорциональна  $\bar{\vec{q}} \vec{E} \sim \chi E^2$ , и, соответственно, пропорциональна  $r^{-6}$ .

Причем такая оценка характера зависимости от расстояния справедлива для всех трех случаев межмолекулярного взаимодействия – диполь-дипольного, индукционного и дисперсионного.

В качестве модели межмолекулярного потенциала в теоретических расчетах часто используется потенциал Леннарда-Джонса, зависящий от расстояния между двумя частицами как

$$U(r) = \frac{\alpha}{r^{12}} - \frac{\beta}{r^6},$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  – некоторые константы. Эти константы находятся обычно эмпирически. Первый член справа здесь приводит к отталкиванию молекул (сила взаимодействия есть  $F = -dU(r)/dr$ ), второй член – к притяжению, его пропорциональность  $r^{-6}$  следует из рассмотренных здесь механизмов. Потенциал типа Леннарда-Джонса также в ряде случаев позволяет хорошо описывать и взаимодействие атомов в молекуле, – разумеется, со значительно большими константами  $\alpha$  и  $\beta$ .

## 17.2. Газ Ван-дер-Ваальса

Таким образом, уравнение состояния реального газа должно учитывать отталкивание молекул при их сближении и притяжение при более далеких расстояниях. Чтобы учесть отталкивание, вводится величина собственного объема молекул. Обозначив собственный объем молекул в одном моле газа за  $b$ , в уравнении идеального газа  $p=RT/V$  (пока рассматриваем один моль) объем  $V$  заменяем разностью  $V - b$ . Тогда получается уравнение

$$p = \frac{RT}{V - b}.$$

Оно показывает, что при  $V = b$  давление обращается в бесконечность. Т.е. объем газа не может быть сделан меньшим, чем  $b$ .

Межмолекулярное притяжение для молекул в глубине сосуда при действии со стороны соседних молекул в среднем будет уравниваться. Для молекул же вблизи стенки возникает некоторая результирующая действующая со стороны остальных молекул сила, которая направлена внутрь сосуда. Эта сила должна приводить к уменьшению давления газа на стенки, она пропорциональна числу молекул в единице объема, т.е. плотности газа. С другой стороны, число молекул в пристеночном слое также пропорционально плотности. В результате получается, что общее уменьшение давления должно быть пропорционально квадрату плотности газа. Так как плотность обратно пропорциональна квадрату объема, уменьшение давления можно представить как  $a/V^2$ , где  $a$  – некоторая постоянная ( $a$  также относится к одному молю). Таким образом, получим уравнение состояния в виде

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}, \quad (17.1)$$

или

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (17.2)$$

Это так называемое уравнение Ван-дер-Ваальса. При большом разрежении (т.е. когда  $V \gg b, \sqrt{a}$ ) это уравнение редуцируется к уравнению состояния идеального газа.

Если у нас не один моль, а произвольное их число  $\nu$ , то тогда внутренний объем увеличится в  $\nu$  раз, соответственно в уравнении состояния (17.2) во столько же раз надо увеличить константу  $b$ . Плотность молекул увеличится в  $\nu^2$  раз, во столько же раз нужно увеличить и константу  $a$ . Тогда уравнение состояния (17.2) переписывается как

$$\left(p + \frac{a\nu^2}{V^2}\right)(V - b\nu) = \nu RT \quad (17.3)$$

### 17.3. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса

На рис. 17.5 показаны графики в координатах объем – давление, соответствующие уравнению (17.1) при  $T = const$  (изотермы газа Ван-дер-Ваальса).

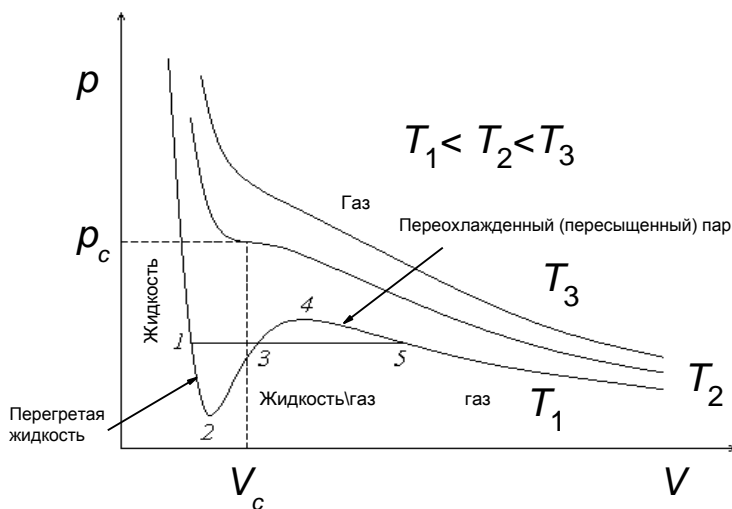


Рис. 17.5

Эти изотермы имеют при низких температурах максимум и минимум. Левая круто падающая ветвь отвечает жидкому состоянию (так как малое изменение объема при большом перепаде давления говорит о малой сжимаемости вещества), правая пологая ветвь – газообразному состоянию.

Участок 1–2 изотермы Ван-дер-Ваальса соответствует перегретой жидкости, а 4–5 – переохлажденному пару. Это метастабильные состояния.

Участок же 2–3–4 кривой на рис. 17.5 никакому физическому состоянию не соответствует. Действительно, при увеличении объема давление увеличиваться не может. Появление этого нефизического участка обусловлено приблизительным характером модели газа Ван-дер-Ваальса. Переход из жидкого состояния в газообразное состояние и наоборот происходит на самом деле по указанной на рисунке изотерме-изобаре 1–3–5

через последовательность двухфазных состояний жидкость/газ; при этом ближе к точке 1 больше жидкости, а ближе к точке 5 – газа.

Положение по оси давлений изотермы-изобары 1–3–5 можно найти с помощью так называемого правила Максвелла, согласно которому равны площади, образующиеся при пересечении этой изотермы-изобары с изотермой Ван-дер-Ваальса. Происхождение этого правила можно понять, если рассмотреть равновесный круговой изотермический процесс 1–2–3–4–5–3–1 и воспользоваться основным уравнением термодинамики:

$$T \oint dS = \oint dU + \oint p dV = 0 .$$

Равенство нули здесь потому, что энтропия является функцией состояния. Далее, так как внутренняя энергия – тоже функция состояния, то тогда суммарная работа за цикл  $\oint p dV = 0$ . Ее можно разбить на два слагаемых: положительную работу  $A_{3453}$  и отрицательную  $A_{1231}$ , откуда и следует указанное правило.

Таким образом, модель газа Ван-дер-Ваальса описывает как жидкое, так и газообразное состояния вещества, а также и переход из одного состояния в другое.

#### 17.4. Критическая точка, закон соответственных состояний

При  $p = const$  уравнение состояния (17.1) представляет собой уравнение третьей степени относительно  $V$ :

$$pV^3 - (RT + pb)V^2 + aV - ab = 0 \quad (17.4)$$

Как известно, уравнение третьей степени может иметь либо один, либо три вещественных корня, что хорошо видно из рис. 17.5. При повышении температуры однако все три корня сближаются, а при некоторой критической температуре  $T_c$  вообще сливаются в одну точку, также называемую критической. При температурах  $T > T_c$  состояние вещества всюду газообразное; чем выше температура, тем изотермы ближе к изотермам идеального газа  $pV = const$ . Наличие критической точки для любого газа всегда наблюдается на эксперименте.

В критической точке изотерма Ван-дер-Ваальса имеет нулевой наклон (см. рис. (17.5)), а сама точка является точкой перегиба, то есть можно написать:

$$(\partial p / \partial V)_T = 0 \text{ и } (\partial^2 p / \partial V^2)_T = 0.$$

После вычисления этих производных получаем:

$$-RT / (V - b)^2 + 2a / V^3 = 0 \quad (17.5)$$

$$2RT / (V - b)^3 - 6a / V^4 = 0. \quad (17.6)$$

Решение системы трех уравнений (17.4), (17.5), (17.6) дает параметры критической точки:

$$V_c = 3b, \quad T_c = 8a / (27Rb), \quad p_c = a / (27b^2). \quad (17.7)$$

Эти решения можно получить и другим, более коротким путем. В критической точке все три корня уравнения (17.4) сближаются и вырождаются в один. Тогда многочлен (17.4) должен быть представим в виде:

$$p_c(V - V_c)^3 = 0$$

Возводя в куб и сравнивая полученные коэффициенты при переменной  $V$  с коэффициентами в (17.4) отдельно для свободных членов, для членов, пропорциональных  $V$  и для членов, пропорциональных  $V^2$ , получим три уравнения:

$$\begin{aligned} p_c V_c^3 &= ab \\ 3p_c V_c^2 &= a \\ 3p_c V_c &= RT_c + p_c b \end{aligned}$$

Решая эту систему, опять получаем (17.7).

Интересный результат получится, если объем, давление и температуру выразить в единицах их критических значений:

$$V^* = V/V_c, \quad p^* = p/p_c, \quad T^* = T/T_c. \quad (17.8)$$

Эти отношения называются приведенными соответственно объемом, давлением и температурой. Нетрудно убедиться, что для них уравнение Ван-дер-Ваальса переписется как

$$\left(p^* + \frac{3}{V^{*2}}\right)(3V^* - 1) = 8T^*. \quad (17.9)$$

Это уравнение показывает, что, если пользоваться приведенными объемом, давлением и температурой, то уравнение состояния имеет универсальный характер для всех веществ. Действительно, в это уравнение уже не входят характеризующие конкретный газ величины ( $a$  и  $b$ ). Уравнение (17.9) называется законом соответственных состояний.

Опыт показывает, что закон соответственных состояний позволяет делать вполне пригодные оценки – и это, несмотря на то, что оно получено из уравнения Ван-дер-Ваальса, которое является лишь приближенной теоретической моделью системы. Другими словами, это уравнение оказывается весьма близким к уравнению состояния реального газа.

Таким образом, модель газа Ван-дер-Ваальса описывает важные свойства газов – такие как переход их в жидкость при повышении давления или понижении температуры (этот переход называется еще конденсацией газа), наличие критической точки при определенных температуре, давлении и объеме, с помощью измеренных критических параметров устанавливает с хорошим приближением связь между давлением, температурой и объемом – то есть дает уравнение состояния.



## 17.5. Сжижение газов, процесс Джоуля–Томсона,

Сжиженные газы (азот, кислород, гелий, углеводороды) применяются во многих областях науки и техники. Для сжижения газов могут быть использованы различные способы.

Можно применять квазистационарное адиабатическое расширение с совершением работы. Этот процесс был рассмотрен нами в п. 11.6. Согласно полученному там соотношению (11.23)

$$TV^{\gamma-1} = const$$

при расширении температура газа падает. Однако с реализацией этого процесса связаны практические трудности, обусловленные наличием движущихся частей (проблема с замерзанием смазки и др.).

Можно охлаждать газы с помощью нестационарного процесса Гей-Люссака (расширение газа в пустоту). Этот процесс также происходит в адиабатических условиях, а так как работы не производится, то с сохранением внутренней энергии  $U$ . Изменение термодинамических параметров этой системы в конце процесса можно определить, рассмотрев воображаемый равновесный процесс расширения, в котором также  $U$  сохраняется. Так как нас интересует изменение температуры в этом процессе, введем понятие коэффициента охлаждения  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$ . Так как

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

то для коэффициента охлаждения при  $dU = 0$  имеем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V} = \frac{1}{c_V} \left(p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right). \quad (17.10)$$

Здесь мы использовали (15.23).

Легко убедиться, что для идеального газа правая часть (17.10) равна нулю. Этого и следовало ожидать, так как внутренняя энергия идеального газа от объема не зависит, а определяется только температурой. Поэтому температура и не меняется.

Для газа Ван-дер-Ваальса получаем, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}\right)\right)_V = \frac{R}{V-b}.$$

Тогда

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{a}{V^2 c_V} < 0,$$

и поэтому газ охлаждается.

Наконец, рассмотрим метод охлаждения газов, предложенный Джоулем и Томсоном. Это процесс необратимого адиабатического расширения, изменение температуры в котором происходит из-за отклонения реальных газов от идеальности. В данном процессе в середине теплоизолированного цилиндра (рис. 17.5) помещалась пробка из проницаемого материала (например, плотной ваты). Движением поршней слева и справа поддерживались постоянными давления  $p_1$  и  $p_2$ . Изменение температуры при медленном перетекании газа в таком процессе называют эффектом Джоуля–Томсона.

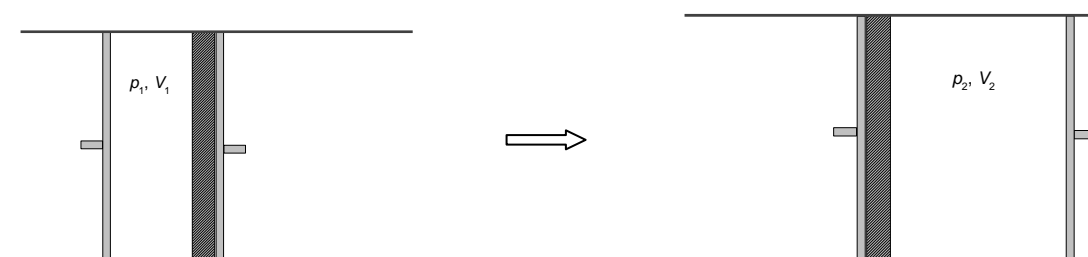


Рис. 17.5

Обозначим объем газа, перешедшего из левого отсека в правый за  $V_1$ ; эта порция газа теперь занимает справа объем  $V_2$  – см. рис. 17.5. Внутренняя энергия этого газа в начале процесса в левом отсеке есть  $U_1$ , после перехода в правый отсек энергия есть  $U_2$ . Так как тепло извне в систему не поступает, изменение энергии  $U_2 - U_1$  определяется только работой над рассматриваемым количеством газа, которая есть  $p_1 V_1$  за вычетом работы  $p_2 V_2$ , которую совершает сам газ:

$$U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2,$$

откуда следует, что энтальпия в ходе данного процесса не изменилась:

$$H_1 = H_2.$$

В соответствии с этим рассмотрим изменение температуры газа. Здесь коэффициентом охлаждения служит производная  $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$  (соответствует изменению температуры в адиабатическом изоэнтальпическом процессе при малом изменении давления). Рассчитать эту производную можно, воспользовавшись равенством

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dP.$$

Отсюда для коэффициента охлаждения получаем:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}$$

Далее, так как из выражения для дифференциала энтальпии в естественных координатах  $dH = TdS + Vdp$  следует, что

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = c_p,$$

и

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V,$$

то, с использованием соотношения Максвелла  $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ , получаем, что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{c_p}(T(\partial V / \partial T)_p - V) \quad (17.11)$$

Из формулы (17.11) следует, что в случае идеального газа эффект Джоуля–Томсона отсутствует, т. е.  $(\partial T / \partial p)_H = 0$ . Для газа Ван-дер-Ваальса расчет по этой формуле (довольно громоздкий, подробно мы его здесь не приводим) показывает, что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \approx \frac{1}{c_p}\left(\frac{2a}{RT} - b\right)$$

(в пренебрежении величинами второго порядка малости по  $a$  и  $b$ ). Видно, что в процессе Джоуля–Томсона газ нагревается или охлаждается, – в зависимости от параметров  $a$  и  $b$  и температуры.

Для большинства газов (азот, кислород и т. д.) процесс Джоуля–Томсона может использоваться для сжижения от комнатной температуры. Для сжижения водорода и гелия в этом процессе необходимо предварительное охлаждение (например, жидким азотом).

Роль пробки в процессе Джоуля–Томсона может играть просто кран (т.н. дроссель), создающий перепад давления от высокого к низкому. Реализуемый при этом процесс называется дросселированием.

## Глава 18. Фазовые переходы

### 18.1. Фазовые переходы первого и второго родов

При уменьшении температуры и увеличении давления вещества испытывают скачкообразные изменения агрегатного состояния, переходя из газообразного состояния в жидкое, а затем из жидкого в твердое. При изменении температуры и давления в противоположном направлении происходит обратный переход: из твердого состояния в жидкое и газообразное. С этими переходами связано поглощение или выделение определенного количества теплоты – скрытой теплоты перехода.

Такие изменения агрегатного состояния называются фазовыми переходами. Однако понятие фазового перехода может включать не только изменение агрегатного состояния. Для твердых тел это могут быть переходы между разными фазами вещества без изменения агрегатного состояния. Фазой называется физически однородная часть системы, отличающаяся своими физическими свойствами от других ее частей и отделяющаяся от них четко выраженной границей. Фаз же у тела в твердом состоянии может быть много, так как возможны его различные кристаллические модификации.

Например, твердый углерод может существовать в виде графита, алмаза, аморфного углерода, фуллерена, углеродных нанотрубок. Эти фазы отличаются друг от друга кристаллической структурой. Они могут переходить друг в друга. Например, при сильном ударном сжатии из графита получают алмазы.

Отметим, что в научной литературе обсуждается возможность сосуществования в некоторых специальных условиях также и двух жидких фаз. Такими условиями могут быть сильное переохлаждение, малый – наноразмерный – объем, а также и некоторые другие.

Фазовые переходы с поглощением и выделением теплоты и изменением объема называются переходами первого рода. Помимо этих превращений в природе встречаются переходы, при которых теплота не поглощается и не выделяется и не изменяется объем. Такие переходы проявляются в скачкообразном изменении теплоемкостей и других производных термодинамических параметров. К ним относится изменение симметрии кристаллической решетки, происходящее без изменения плотности и энергии решетки. В качестве примера можно указать на фазовый переход в твердом сплаве CuZn (латунь). Этот сплав имеет кубическую форму решетки с атомами одного типа в вершинах и атомами другого типа в центрах кубических ячеек – см. рис. 18.1.

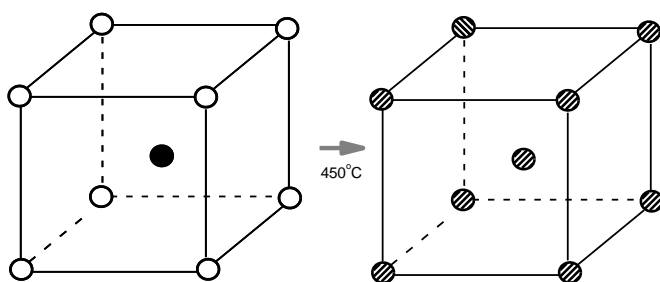


Рис. 18.1.

Такая картина имеет место, однако, только при температуре, меньшей 450°C. Выше этой температуры распределение атомов Cu и Zn в решетке становится хаотическим. Резкий переход кристалла из упорядоченного в неупорядоченное состояние сопровождается изменением симметрии кристалла. Но с этой перестройкой не связано сколько-нибудь заметное изменение плотности сплава, также не происходит тепловыделения.

Примером фазового перехода второго рода может служить превращение железа, никеля и других металлов и магнитных сплавов из ферромагнитного состояния в парамагнитное. У ферромагнетиков, в отличие от парамагнетиков, взаимодействие магнитных моментов атомов значительное; возникающее внутреннее поле оказывает на них ориентирующее воздействие, в результате чего ферромагнетики могут обладать намагниченностью и в отсутствие внешнего поля. При высоких температурах тепловое движение разрушает ориентацию магнитных моментов. Фазовый переход происходит при так называемой температуре Кюри. Фазовым переходом второго рода является переход металлов и их сплавов в сверхпроводящее состояние при низких температурах в отсутствие магнитного поля.

## 18.2. Химический потенциал

В результате фазовых переходов или химических реакций в компонентах системы происходит изменение числа частиц. Из-за этого изменения внутренняя энергия компонентов будет также изменяться. При бесконечно малом изменении числа молей в некотором компоненте на величину  $dv$  изменение внутренней энергии этого компонента должно быть пропорционально  $dv$ :

$$dU = TdS - pdV + \mu dv, \quad (18.1)$$

где введен коэффициент пропорциональности  $\mu$ , называемый химическим потенциалом данного компонента.

Для других термодинамических потенциалов аналогично можно записать

$$\begin{aligned} dH &= TdS + Vdp + \mu dv, \\ dF &= -SdT - pdV + \mu dv \\ dG &= -SdT + Vdp + \mu dv \end{aligned}$$

Причем

$$\mu = \left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_{S,V} = \left( \frac{\partial H}{\partial v} \right)_{S,p} = \left( \frac{\partial F}{\partial v} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial G}{\partial v} \right)_{T,p}. \quad (18.2)$$

Рассмотрим однокомпонентную систему с количеством молей  $v_0$  и с потенциалами  $U_0(S_0, V_0)$ ,  $H_0(S, p_0)$ ,  $F_0(T_0, V_0)$ ,  $G_0(T_0, p_0)$ . Проведем следующий мысленный эксперимент. Добавим (отнимем) полностью или частично от этой системы аналогичную систему так, чтобы изменилось только количество молей (например, удвоим или утроим систему, или возьмем от нее некоторую часть и т.п.) – см. рис. 18.2. Пусть в новой системе количество молей стало равным  $v$ . Для нее все потенциалы в силу свойства экстенсивности изменятся

пропорционально отношению  $v/v_0$ . Так как объем и энтропия тоже являются экстенсивными величинами, они изменятся также пропорционально этому отношению: новые величины выражаются через прежние согласно соотношениям  $V = v/v_0 \cdot V_0$ ,  $S = v/v_0 \cdot S_0$ . При этом давление и температура не изменятся, так как это величины интенсивные. Тогда для термодинамических потенциалов переход от прежней системы к новой описывается как это показано в табл. 18.1.

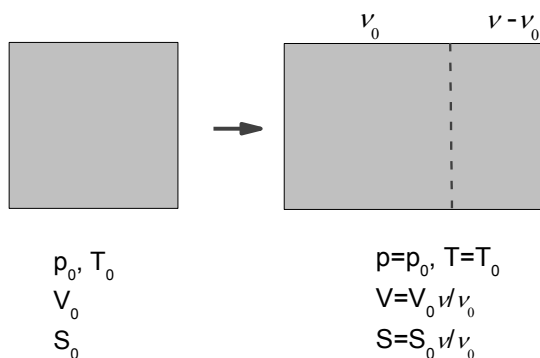


Рис. 18.2.

Табл. 18.1.

Прежняя система	Новая система
$U_0(S_0, V_0)$	$v/v_0 \cdot U_0(S_0, V_0) = v/v_0 \cdot U_0(v_0/v \cdot S, v_0/v \cdot V) \equiv U(S, V)$
$H_0(S_0, p_0)$	$v/v_0 \cdot H_0(S_0, p_0) = v/v_0 \cdot H_0(v_0/v \cdot S, p) \equiv H(S, p)$
$F_0(T_0, V_0)$	$v/v_0 \cdot F_0(T_0, V_0) = v/v_0 \cdot F_0(T, v_0/v \cdot V) \equiv F(T, V)$
$G_0(T_0, p_0)$	$v/v_0 \cdot G_0(p_0, T_0) = v/v_0 \cdot G_0(p, T) \equiv G(p, T)$

Из (18.2) тогда следует, что химический потенциал равен потенциалу Гиббса в расчете на один моль

$$\mu(p, T) = \frac{G_0(p, T)}{v_0}, \quad (18.3)$$

и, значит, что

$$G(p, T) = v \mu(p, T), \quad (18.4)$$

Если рассматривать всю многокомпонентную систему, эти выражения для разных компонентов суммируются, например:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dv_i.$$

и соотношение (18.4) обобщается на любую смесь веществ:

$$G(p, T) = \sum_i v_i \mu_i(p, T). \quad (18.5)$$

Из соотношений (15.12), записанных для одного моля вещества следует, что

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_p = -\tilde{S}, \quad \left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T = \tilde{V}, \quad (18.6)$$

где  $\tilde{S}$  и  $\tilde{V}$  есть соответственно молярные энтропия и объем.

### 18.3. Условие фазового равновесия

Условие равновесия при фазовом переходе можно получить, исходя из изложенной выше – см. п. 15.2 – общей теории термодинамической устойчивости. Будем в качестве примера рассматривать фазовый переход в двухфазной системе жидкость-газ в условиях постоянных температуры и давления – см. рис. 18.3. Как мы знаем, в этом случае в равновесии достигается минимум потенциала Гиббса.

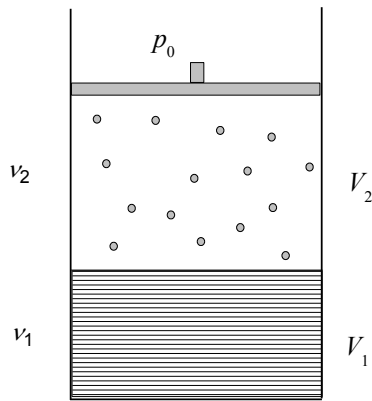


Рис. 18.3

При равновесии давления в жидкости и паре должны быть одинаковы,  $p_1 = p_2 = p_0$  (см. п. 15.2). Потенциал Гиббса системы в соответствии с (18.5) есть сумма потенциалов жидкости и пара,

$$G = v_1 \mu_1(p, T) + v_2 \mu_2(p, T).$$

Пусть из жидкости в газ (или обратно) перейдет малое количество  $\delta v_1$  молекул, в газе при этом число молекул изменится на величину  $\delta v_2$ . Так как общее количество молекул при этом не меняется, то должно быть  $\delta v_1 = -\delta v_2$ . Тогда в соответствии с (18.5) изменение потенциала Гиббса системы в условиях постоянных температуры и давления есть

$$dG = \mu_1(p, T)\delta v_1 + \mu_2(p, T)\delta v_2 = (\mu_1(p, T) - \mu_2(p, T))\delta v_1. \quad (18.7)$$

Потенциал Гиббса в равновесии достигает своего минимума. Из произвольности малых флуктуаций числа молекул тогда сразу получаем, что равновесие достигается при равенстве химических потенциалов:

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T). \quad (18.8)$$

Данное условие и определяет равновесие при фазовом переходе. Оно применимо для перехода между фазами разного типа (жидкость – твердое тело, разные модификации твердого тела).

Условие (18.8) показывает, что при равновесии двух фаз какого-либо вещества давление является функцией температуры. Параметры  $T$  и  $p$  перестают быть независимыми, говорят, что у системы остается только одна степень свободы. На  $(p, T)$ –плоскости (рис. 18.4а) уравнение (18.8) представляет кривую, называемую кривой фазового равновесия. Выше или ниже этой кривой устойчивой является та фаза, у которой меньше термодинамический потенциал Гиббса (условие устойчивого равновесия – его минимум) и соответственно меньше химический потенциал. Если, например, одной из фаз является жидкость, а другая фаза – газ, то область на плоскости  $p, T$  выше кривой равновесия отвечает жидкой фазе, а ниже – газообразной.

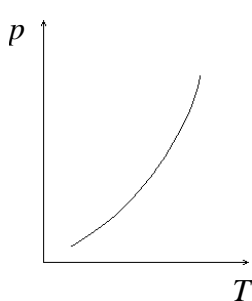


Рис. 18.4а

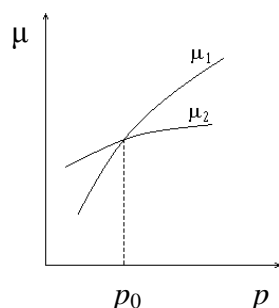


Рис. 18.4б

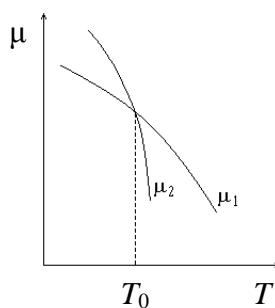


Рис.18.4в

Как уже говорилось, фазовые переходы первого рода сопровождаются поглощением или выделением теплоты. Скрытая теплота изотермического перехода из фазы 1 в фазу 2 для одного моля вещества равна

$$\lambda = \int TdS = T(\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1), \quad (18.9)$$

Величина  $\lambda$  считается положительной, если при переходе теплота поглощается. При фазовых переходах первого рода происходит также изменение молярного объема вещества – от  $\tilde{V}_1$  до  $\tilde{V}_2$ .

Качественно поведение двух фаз одного и того же вещества станет более понятным, если рассмотреть зависимость их химических потенциалов от давления при постоянной температуре. Так как химический потенциал  $\mu$  есть термодинамический потенциал Гиббса в расчете на определенное количество вещества (на одну частицу или на один моль; здесь используются молярные величины), то из (13.13) следует, что

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = \tilde{V}, \quad \left( \frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2} \right)_T = \left( \frac{\partial \tilde{V}}{\partial p} \right)_T < 0 \quad (18.10а)$$



Характер зависимости  $\mu_1$  и  $\mu_2$  от  $p$  при  $T = const$  показан на плоскости  $\mu, p$  (рис. 18.4б). В соответствии с соотношениями (18.10) это кривые с положительным наклоном и выпуклостью вверх. В точке пересечения кривых при давлении  $p_0$  имеет место равновесное сосуществование фаз для заданной температуры. Так как равновесное состояние соответствует минимуму термодинамического потенциала Гиббса, то при  $p > p_0$  устойчивой является вторая фаза (кстати, у нее молярный объем меньше), а при  $p < p_0$ , наоборот, устойчива первая фаза (с большим молярным объемом). Таким образом, при увеличении давления фаза с большим молярным объемом начинает переходить в фазу с меньшим молярным объемом, что приводит к уменьшению давления. Такая реакция на внешнее воздействие, стремящаяся ослабить это воздействие является проявлением общего принципа, называемого принципом Ле-Шателье.

Аналогично можно рассмотреть зависимость  $\mu$  от  $T$  при  $p = const$ . Соответственно

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_p = -\tilde{S} < 0, \quad \left(\frac{\partial^2\mu}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial\tilde{S}}{\partial T}\right)_p = -\frac{c_p}{T} < 0 \quad (18.10б)$$

Абсцисса точки пересечения двух кривых  $\mu_1(T)$  и  $\mu_2(T)$  на плоскости  $\mu, T$  (рис. 18.4в) определяет температуру  $T_0$  фазового перехода при данном давлении. Справа от этой точки устойчива фаза 2, слева – фаза 1. Таким образом, при увеличении температуры по сравнению с  $T_0$  первая фаза превращается во вторую. При этом скрытая теплота перехода

$$\lambda > 0 \quad ((\partial\mu_2/\partial T)_p < (\partial\mu_1/\partial T)_p < 0),$$

т. е. процесс идет с поглощением теплоты, что ведет к понижению температуры (в согласии с принципом Ле-Шателье).

Из равенств (18.10) следует, что при фазовых переходах первого рода производные химического потенциала по давлению и температуре терпят разрыв – так как при этих переходах меняются молярный объем и энтропия. Такого разрыва не будет наблюдаться для фазовых переходов второго рода, так как для них молярные объем и энтропия не меняются. Однако для фазовых переходов второго рода терпят разрыв производные от

этих величин  $\left(\frac{\partial\tilde{V}}{\partial T}\right)_p$  (коэффициент изобарического теплового расширения),  $\left(\frac{\partial\tilde{S}}{\partial T}\right)_p$  (теплоемкость  $c_p$ ),  $\left(\frac{\partial\tilde{V}}{\partial p}\right)_T$  (изотермическая сжимаемость), или, что же самое,

соответствующие вторые производные химического потенциала. Причиной такого поведения является то, что выше и ниже температуры перехода речь идет все-таки о веществах различной структуры (см. например, рис. 18.1), для которых тепловое расширение или теплоемкость будет отличаться.

#### 18.4. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса

Условие (18.8) равенства химических потенциалов связывает между собой температуру и давление в условиях установившегося равновесия при фазовом переходе.

Для практических применений необходимо однако выразить эту связь с легко измеряемыми величинами. Это можно сделать, поступив следующим образом.

Продифференцировав условие (18.8) равенства химических потенциалов по температуре, получим

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} + \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} + \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_p$$

С учетом (18.6) тогда отсюда получаем:

$$(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1) \frac{dp}{dT} = (\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1).$$

Или, так как  $\lambda_{12} = T(\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1)$  есть скрытая теплота изотермического перехода из фазы 1 в фазу 2 для одного моля вещества, этот результат можно представить в виде:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda_{12}}{T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)}. \quad (18.11)$$

Это уравнение называется уравнением Клапейрона–Клаузиуса. Оно действительно связывает изменение равновесного давления фазового перехода с непосредственно измеряемыми величинами. Так как фазовый переход изучается обычно в условиях постоянного давления,  $\lambda_{12}$  называется еще энтальпией перехода. Отметим, что при изменении порядка индексов 1 и 2 результат (18.11) не изменится, так как  $\lambda_{12} = -\lambda_{21}$ .

Переход вещества в газовую фазу из жидкости (испарение) или из твердого тела (сублимация) происходит при подводе теплоты ( $\lambda_{12} > 0$ ). При этом объем новой фазы резко возрастает  $\tilde{V}_2 \gg \tilde{V}_1$ . Для этих фазовых переходов  $dp/dT > 0$ . Это находится в согласии с хорошо известными фактами (повышение температуры кипения в котлах высокого давления, понижение ее с высотой и т. д.).

Переход вещества из жидкости в твердое тело (плавление) также требует подвода теплоты ( $\lambda_{12} > 0$ ). При этом встречаются два случая. Обычно  $\tilde{V}_2 > \tilde{V}_1$  (жидкая фаза менее плотная) и тогда  $dp/dT > 0$ . Число веществ, для которых  $\tilde{V}_2 < \tilde{V}_1$  (жидкая фаза более плотная), невелико. К ним относятся вода, чугун, висмут, ряд сплавов. У них  $dp/dT < 0$ , т. е. температура плавления падает с повышением давления.

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса можно вывести также и методом циклов. Рассмотрим цикл Карно для смеси жидкость-газ в условиях равновесия с дифференциально малым различием температур – см. рис. 18.5.

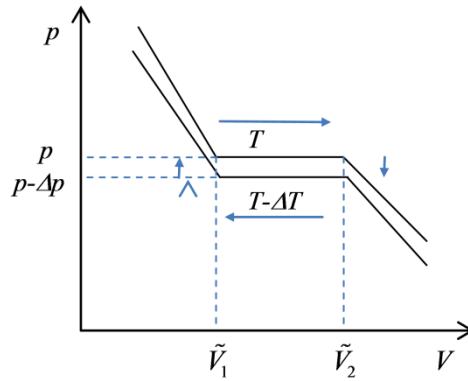


Рис. 18.5

В данном цикле температура  $T_1 = T$ ,  $T_2 = T - \Delta T$ . Сначала осуществляется прохождение отрезка верхней горизонтальной прямой, в его начале рабочее тело является жидкостью, при его прохождении жидкость полностью превращается в газ. Затем температура адиабатически понижается на малую величину  $\Delta T$ , и осуществляется прохождение в обратном направлении отрезка нижней горизонтальной прямой, газ при этом полностью конденсируется обратно в жидкость. Затем температура адиабатически повышается на  $\Delta T$ . Так как  $\Delta T$  мало, граничные величины объемов при обоих проходах можно считать равными. К.п.д. этого цикла есть  $\eta = \frac{A}{Q_1}$ . С другой стороны,  $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{\Delta T}{T}$ . Так как

$Q_1 = \lambda_{12}$  (теплота испарения), то отсюда работа

$$A = \lambda_{12} \frac{\Delta T}{T}.$$

С другой стороны, работа  $A$  есть

$$A = p(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1) - (p - \Delta p)(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1) = \Delta p(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1).$$

Сравнивая оба выражения для работы для одного моля вещества, получаем уравнение Клапейрона-Клаузиуса (18.11):

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\lambda_{12}}{T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)}$$

### 18.5. Равновесие между паром и конденсированной фазой

Газ, находящийся в равновесии с конденсированной фазой (жидкостью, твердым телом) называется паром. (В обиходе паром обычно называют также видимые глазом взвешенные в воздухе микроскопические капельки жидкости; мы же везде под паром будем подразумевать только невидимый газ.) Пар, находящийся в равновесии с испарившей ее жидкостью, называется насыщенным паром.

Для пара можно считать, что его молярный объем много больше, чем молярный объем конденсированной фазы, и последним можно поэтому пренебречь. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса (18.11) в этом случае для насыщенного пара примет вид

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T\tilde{V}_{\text{пар}}}$$

Если при этом пар является достаточно разреженным, так что его можно считать идеальным, то  $\tilde{V}_{\text{пар}} = RT/p$  и

$$\frac{dp}{p} = \frac{\lambda}{RT^2} dT \quad (18.12)$$

Если теплоту  $\lambda$  приближенно считать независимой от температуры, то интегрирование этого уравнения приводит к формуле

$$p_{\text{нас. пар}}(T) = A \exp\left(-\frac{\lambda}{RT}\right), \quad (18.13)$$

где  $A$  – некоторая константа.

Во избежание путаницы важно отметить следующее. В реальных условиях при равновесии фаз какого-нибудь вещества может присутствовать еще и воздух. Однако в формуле (18.13)  $p$  вовсе не является давлением воздуха, величина  $p$  есть парциальное давление пара именно данного вещества. Давление воздуха может оказывать влияние только на величину  $\lambda$ , которое при обычных давлениях не является однако значительным.

Формула (18.13) может быть получена и из представлений о молекулярной природе вещества. Величину  $\lambda$  можно рассматривать как работу выхода молекулы из жидкости в пар (в расчете на один моль), которая определяется возникающим при прохождении границы раздела жидкость-пар притяжением молекул жидкости, плотность которой существенно больше, чем пара. Эту величину можно считать поэтому за разницу потенциальных энергий для молекул в жидкости и молекул в газе. Таким образом, в системе мы имеем два энергетических уровня. Для этого случая можно применить распределение Больцмана – см. (3.12). Тогда получим, что отношение концентрации молекул в паре  $n_{\text{пар}}$  к некоторой эффективной концентрации молекул в жидкости  $n_0$  есть

$$\frac{n_{\text{нас. пар}}(T)}{n_0} \approx \exp\left(-\frac{\lambda}{RT}\right), \quad (18.14)$$

что имеет вид, схожий с (18.13). Величина  $n_0$  имеет размерность плотности и по порядку величины близка к плотности молекул в жидкости, однако не может ей в точности равняться, поэтому она и называется эффективной концентрацией. Действительно, в жидкости имеют место сильное взаимодействие между молекулами и сильная корреляция в положениях молекул друг относительно друга, распределение же Больцмана выводилось нами для идеального газа, в котором таких взаимодействий и корреляции нет. Поэтому

формулу (18.14) следует рассматривать только как полезную оценку, которая однако правильно передает характер температурной зависимости.

Можно использовать и подход, основанный на распределении Максвелла. Для этого будем считать, что молекулы жидкости вблизи ее поверхности образуют некий «газоподобный» слой. Тогда поток молекул жидкости к поверхности раздела определяется произведением плотности  $n_0$  молекул в этом слое и скорости  $v_x$  в направлении оси  $x$ , перпендикулярной оси раздела. Поверхность раздела преодолению только молекулы, имеющие избыток кинетической энергии  $\varepsilon = mv_x^2/2 > \lambda$ , позволяющий преодолеть поверхность. Поток таких молекул в соответствии с (2.3):

$$J_{\text{жидк-пар}} \approx n_0 \int_{v_x > \sqrt{2\lambda/m}} v_x dW(v_x) = n_0 \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \int_{\sqrt{2\lambda/m}}^{\infty} v_x \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x =$$

$$n_0 \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \exp\left(-\frac{\lambda}{kT}\right) = n_0 \frac{\bar{v}}{4} \exp\left(-\frac{\tilde{\lambda}}{RT}\right) \quad (18.16)$$

В равновесии этот поток уравнивается потоком молекул пара на поверхность жидкости (обратная конденсация), который равен

$$J_{\text{пар-жидк}} = n_{\text{нас.пар}}(T) \frac{\bar{v}}{4} \quad (18.17)$$

Из равенства этих двух потоков получаем для плотности пара уравнение вида (18.14).

Формула (18.17) в отличие от (18.16) является вполне точной и содержит легко измеряемые параметры. С ее помощью можно определять скорость испарения пара с поверхности жидкости также и в условиях, когда равновесие еще не наступило, или когда оно в принципе невозможно – если производится откачка испаряющегося пара. Действительно, откачка не может изменить скорость испарения, которая не зависит от того, находится ли пар в равновесных условиях или нет. Равновесие отличается лишь тем, что здесь равны скорости испарения и обратной конденсации. Входящая в (18.17) равновесная концентрация насыщенного пара измеряется в отдельном эксперименте в равновесных условиях при данной температуре; при откачке же концентрация пара может быть близкой к нулю.

Концентрация водяного пара в атмосферном воздухе определяет влажность воздуха. Абсолютная влажность меряется в граммах на метр кубический. Обычно говорят про относительную влажность – это отношение концентрации пара (или его парциального давления) к концентрации (или давлению) насыщенного пара при этой температуре. Эта величина меряется в процентах.

## 18.6. Испарение и кипение

Появление пара над поверхностью жидкости за счет преодоления молекулами возникающего на границе двух сред потенциального барьера называется процессом испарения. Так как при этом молекулы уносят энергию, то жидкость при этом охлаждается. Это спокойный, обычно даже невидимый глазу процесс.

При кипении жидкости, как известно, происходит интенсивное образование пузырьков. Это происходит из-за растворенного в жидкости воздуха, который их и инициирует. Внутри зародившихся пузырьков испаряется пар, что и приводит к их росту (рис. 18.6). Это возможно только, если давление насыщенного пара  $p_{нас.пар}$  равно внешнему давлению воздуха.

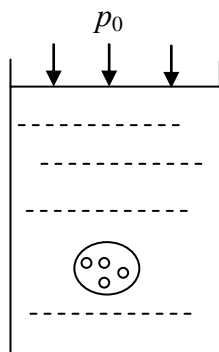


Рис. 18.6.

Именно по этой причине при в горах вода закипает при более низкой температуре. Ниже приведены некоторые данные по зависимости температуры кипения воды от давления воздуха.

Давление воздуха, кг/см <sup>2</sup>	Температура, °С
0,006	0
0,1	45,4
0,4	75,4
0,8	93,0
1.0333	100
2	119,6
10	179,0

При этом удельная теплота парообразования тоже меняется, но гораздо слабее – от  $2500 \cdot 10^3$  дж/кг при 0 °С до  $2014 \cdot 10^3$  дж/кг при 179 °С.

### 18.7. Возгонка (сублимация) и осаждение (десублимация)

Возгонка есть переход из твердого состояния непосредственно в газообразное, минуя жидкое состояние. Этот процесс называется еще сублимацией. Возгонке подвержен в том числе и лед, поэтому это явление имеет важно для различных природных явлений, особенно для местностей с холодным и сухим климатом. Явление возгонки или сублимации имеет также ряд важных практических применений. В лабораторной технике это способ очистки твердых веществ (разные вещества обладают разной способностью к возгонке). Возгонка применяется как способ мягкой сушки веществ, в котором оно сначала замораживается, а затем подвергается вакуумной откачке. Такой способ осушки называется еще лиофилизацией. Его преимущество перед обычной сушкой (при обычной или повышенной температуре) состоит в том, что здесь не происходит потери структурной целостности вещества, для пищевых продуктов сохраняются многие

полезные вещества. Лиофилизированные вещества при увлажнении восстанавливают свои первоначальные свойства.

Обратным к сублимации является процесс осаждения (десублимации) – когда газ непосредственно превращается в твердое тело, минуя стадию формирования жидкости. В природе этот процесс также хорошо известен. Таким образом образуются снежинки в атмосфере, морозные узоры на стекле, иней и изморось на растениях.

Все перечисленные процессы фазовых переходов в системе твердое тело – жидкость – газ схематически показаны на рис. 18.7.

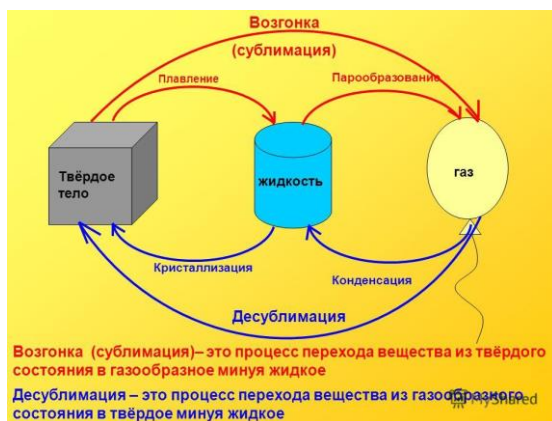


Рис. 18.7.

Осаждение паров на твердую основу (подложку) из своего или другого вещества может производиться искусственно, и эти процессы имеют важные технологические применения. Процессы искусственного осаждения делятся на физические и химические. Физическое осаждение приводит к напылению нужного вещества на поверхности материала, свойства которого надо модифицировать. Химическое осаждение из газовой фазы – процесс, используемый для получения новых материалов, в том числе для создания тонких плёнок в индустрии полупроводников. В этом процессе подложка помещается в пары одного или нескольких веществ, которые, вступая на подложке в реакцию, производят на ее поверхности необходимое соединение. Следует однако отметить, что в обоих случаях – и физического и химического осаждения – образуются прочные химические связи между осаждаемым веществом и подложкой (этим этот процесс отличается от абсорбции, о которой будет говориться в гл. 22).

Среди процессов искусственного осаждения паров на подложку особое значение имеет эпитаксия. Эпитаксия представляет собой упорядоченное нарастание одного кристаллического материала на другом (от греч. *επι* — на и *ταξίς* — упорядоченность), то есть ориентированный рост одного кристалла на поверхности другого (подложки). Различают гетероэпитаксию, когда вещества подложки и нарастающего кристалла различны, и гомоэпитаксию, когда они одинаковы. Эпитаксия может происходить при осаждении паров вещества, параметры решетки которого несильно отличаются от таковых для подложки. Эпитаксия широко используется в микроэлектронике (производство транзисторов, интегральных схем, светодиодов и т.д.) в квантовой электронике, в вычислительной технике и т.п.

Химические методы газофазной эпитаксии основаны на осаждении из газовой фазы вещества, полученного в результате химических реакций. Примерами являются так называемый хлоридный процесс восстановления хлоридов кремния и германия водородом

(например,  $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 = \text{Si} + 4\text{HCl}$ ), термическое разложение силана ( $\text{SiH}_4 = \text{Si} + 2\text{H}_2$ ) и другие.

### 18.8. Равновесие трех фаз

Для однокомпонентной системы уравнение (18.8)

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T)$$

связывает давление и температуру, оставляя при этом один из этих параметров свободным. Наличие такой степени свободы означает возможность сосуществования еще и третьей фазы. При сосуществовании трех фаз должны выполняться условия

$$\begin{aligned} \mu_1(p, T) &= \mu_2(p, T), \\ \mu_2(p, T) &= \mu_3(p, T), \\ \mu_3(p, T) &= \mu_1(p, T). \end{aligned} \quad (18.18)$$

Третье условие следует автоматически из первых двух, реально здесь всего поэтому только 2 независимых уравнения и система (18.18) поэтому имеет однозначное решение. Пусть первое из этих условий выражает условие равновесия твердой (1) и жидкой (2) фаз, второе – жидкости и ее пара (3), третье – пара с твердой фазой. Каждому из этих условий на фазовой  $p, T$ -диаграмме отвечает кривая равновесия для соответствующего фазового перехода: первому – кривая для плавления-замерзания (в зависимости от направления перехода), второму – для испарения-конденсации и третьему – для возгонки-конденсации. Решению уравнений (18.18) соответствует общая точка кривых равновесия, называемая тройной.

Для воды параметры тройной точки следующие:  $p_0 = 4,58$  мм рт. ст. (это парциальное давление именно паров воды, не путать его с давлением окружающего воздуха – если таковой в системе присутствует),  $T_0 = 273,16$  К. Для диоксида углерода  $\text{CO}_2$  эти параметры:  $p_0 = 5.2$  атм,  $T_0 = 219.7$  К. Охлажденный до твердого состояния  $\text{CO}_2$  при нагреве на воздухе до обычных температур сразу переходит в газ, минуя жидкое состояние. Поэтому его называют сухим льдом. Получить сухой лед можно, просто выпуская газ, находящийся в баллоне под давлением. Как уже говорилось выше (п. 17.5), происходящий при этом процесс называется дросселированием, охлаждение здесь происходит по общим закономерностям процесса Джоуля-Томсона.

Покажем, что из уравнения Клапейрона–Клаузиуса следует, что в тройной точке кривая возгонки (переход  $1 \leftrightarrow 3$ ) идет круче кривой испарения (переход  $2 \leftrightarrow 3$ ). Действительно, из (18.11) имеем

$$\left. \frac{dp}{dT} \right|_{1 \leftrightarrow 3} = \frac{\lambda_{13}}{T(\tilde{V}_3 - \tilde{V}_1)}, \quad \left. \frac{dp}{dT} \right|_{2 \leftrightarrow 3} = \frac{\lambda_{23}}{T(\tilde{V}_3 - \tilde{V}_2)}$$

Так как  $\tilde{V}_3 \gg \tilde{V}_1, \tilde{V}_2$ , то знаменатели в правых частях здесь практически одинаковы. При совершении же вокруг тройной точки кругового процесса  $1-2-3-1$  с бесконечно малыми



изменениями температуры и давления согласно первому началу термодинамики должно выполняться равенство

$$\lambda_{12} + \lambda_{23} + \lambda_{31} = 0,$$

так как в таком процессе совершаемая работа также будет бесконечно малой, а изменение внутренней энергии должно равняться нулю. Тогда имеем

$$\lambda_{13} = \lambda_{12} + \lambda_{23}.$$

Так как все теплоты здесь положительные, то отсюда следует, что  $\lambda_{13} > \lambda_{23}$ . Но тогда и для производных имеем

$$\left. \frac{dp}{dT} \right|_{1 \leftrightarrow 3} > \left. \frac{dp}{dT} \right|_{2 \leftrightarrow 3},$$

что и требовалось доказать.

Диаграмма  $p, T$  имеет вид, показанный на рис. 18.8. (Для воды из-за того, что лед имеет больший, чем у воды объем, кривая равновесия твердой (1) и жидкой (2) фаз имеет отрицательный наклон). С помощью диаграммы  $p, T$  можно судить о фазовых превращениях, которые будут происходить при том или ином процессе. Так, если  $p < p_0$ , то при изобарическом подводе теплоты (ему отвечает прямая, параллельная оси  $T$ ) твердое вещество в точке  $A$  будет испаряться, минуя жидкую фазу. Если же  $p > p_0$  (но  $p < p_K$ ), то твердое вещество в точке  $B$  будет вначале плавиться, а затем жидкость испаряться (точка  $C$ ).

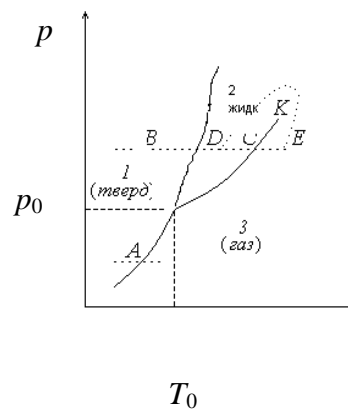


Рис. 18.8

Кривая равновесия жидкой и газообразной фаз заканчивается критической точкой (точка  $K$  на рис. 18.8). При переходе из точки  $D$  в точку  $E$  по изобаре в точке  $C$  происходит фазовый переход с поглощением теплоты. При переходе сосуществуют обе фазы: жидкость и ее пар – с четкой границей раздела. А при переходе в обход точки  $K$ , когда плотность изменяется постепенно, никакой границы раздела не появляется (на рис. 18.8 такой переход изображен кривой пунктирной линией). Строго говоря, пользоваться терминами "газ" и "жидкость" можно только тогда, когда соответствующие фазы существуют одновременно, соприкасаясь по некоторой поверхности раздела.

Однородное состояние вещества выше критической точки называют иногда закритическим.

В заключение отметим, что большинство веществ имеет в твердом состоянии не одну, а несколько кристаллических модификаций. В связи с этим возможно равновесие между двумя кристаллическими и одной жидкой фазой, двумя кристаллическими и газообразной фазой, тремя кристаллическими фазами.

### 18.9. Метастабильные состояния, камера Вильсона и пузырьковая камера

На  $(p, T)$ -диаграммах к кривым равновесия двух фаз примыкают области метастабильных состояний – см. рис. 18.9, где они показаны пунктирными кривыми. В области 2 устойчивой фазой является жидкость. Однако здесь возможно и существование метастабильного состояния переохлажденного пара. Это происходит потому, что образование жидкости начинается на зародышах, роль которых обычно играют посторонние примеси. Для высокочистых веществ зародыши отсутствуют. При сильном перегреве такими зародышами становятся флуктуации плотности пара. Процесс зародышеобразования называется нуклеацией. Нуклеация на примесях называется гетерогенной, на флуктуациях самого вещества – гомогенной.

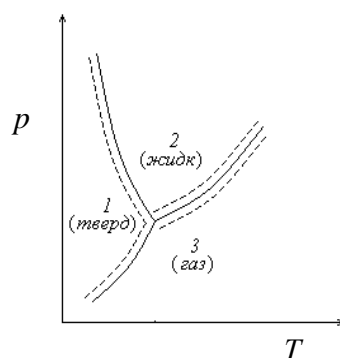


Рис. 18.9

Аналогично в области 3 устойчивой фазой является газ, но в метастабильном состоянии может находиться и перегретая жидкость. В области 1 устойчивой является кристаллическая фаза, но может существовать в метастабильном состоянии переохлажденная жидкость. Очищенную от посторонних вкраплений воду можно охладить при атмосферном давлении до температуры  $-38^\circ\text{C}$ . Это температура гомогенной нуклеации воды, ниже этой температуры вода кристаллизуется.

Таким образом, метастабильные состояния могут быть получены только в веществе, тщательно очищенном от посторонних включений (частиц пыли, пузырьков газа в жидкости или капелек жидкости в паре и т. д.). В этом случае новая фаза возникает в мелкодисперсном виде: из «зародышей» в форме мелких кристалликов, мелких капелек жидкости, пузырьков пара. Отметим, перегрев твердого тела обычно не реализуется, так как его поверхность представляет собой сплошной «зародыш» новой фазы.

С другой стороны, появление в веществе посторонних «зародышей» новой фазы может происходить искусственно, и такое явление может служить полезным целям. Так, явления перенасыщения пара и перегрева жидкости используются в

экспериментальной ядерной физике для наблюдения следов прохождения заряженных элементарных частиц.

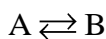
Камера Вильсона представляет собой замкнутый объем, одна из стенок которого представляет собой подвижный поршень. Внутри объема находятся какой-нибудь инертный газ (гелий, аргон, азот или др.) и насыщенные пары какой-нибудь жидкости (вода, этиловый спирт и др.). При быстром адиабатическом расширении пар становится пересыщенным. Однако он сразу не конденсируется, так как при высокой очистке в веществе нет центров конденсации. При прохождении же быстрой ионизирующей частицы за счет ионизации встречных молекул такие центры появляются. Конденсация пара на них приводит к появлению визуально наблюдаемой цепочки капелек, что и позволяет наблюдать за прохождением частицы. Такой метод позволяет исследовать отклонение от прямолинейности за счет взаимодействия с магнитным полем, сравнивать количества капелек при прохождении разных частиц и т.д., что в конечном итоге дает возможность получать важную информацию о свойствах частиц.

Принцип действия пузырьковой камеры основан на явлении перегрева жидкости. Нагретая до температуры выше кипения жидкость находится под действием высокого давления, которое препятствует закипанию. Затем давление быстро снимается, жидкость становится перегретой. При прохождении быстрой заряженной частицы выделяется большая энергия, которая инициирует вскипание на пути прохождения. Возникающие пузырьки пара легко наблюдать. Преимуществом перед камерой Вильсона является то, что здесь имеется большая плотность рабочего вещества, что позволяет получать много актов взаимодействия на пути частицы.

## Глава 19. Химические реакции

### 19.1. Условие химического равновесия

Методы термодинамики позволяют изучать равновесия в обратимых химических реакциях. Простейшая обратимая реакция имеет вид:



(например, это реакция изомеризации). Из уравнения этой реакции следует, что изменения количества молей частиц  $\delta v_A$  и  $\delta v_B$  связаны между собой:

$$\delta v_A = -\delta v_B$$

Пусть эта реакция протекает при постоянных температуре и давлении. Равновесие в таких условиях достигается при минимуме потенциала Гиббса – см. п. 15.2. Изменение потенциала Гиббса при превращении малого числа молекул друг в друга при постоянных температуре и давлении:

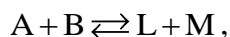
$$dG = \mu_A \delta v_A + \mu_B \delta v_B = (\mu_A - \mu_B) \delta v_A$$

Так как флуктуация  $\delta v_A$  может быть произвольной, отсюда следует, что равновесие достигается при равенстве химических потенциалов веществ А и В:

$$\mu_A = \mu_B. \quad (19.1)$$

Это условие химического равновесия для данной химической реакции полностью аналогично условию (18.8) для фазового равновесия.

Рассмотрим теперь пример бимолекулярной обратимой реакции, в которой вещества А и В переходят в вещества L и M:



Из уравнения реакции следует, что изменения количеств молей частиц связаны между собой как

$$\delta v_A = \delta v_B = -\delta v_L = -\delta v_M \quad (19.2)$$

Для изменения потенциала Гиббса системы при постоянных температуре и давлении имеем

$$dG = \mu_A \delta v_A + \mu_B \delta v_B + \mu_L \delta v_L + \mu_M \delta v_M = (\mu_A + \mu_B - \mu_L - \mu_M) \delta v_A \quad (19.3)$$

Отсюда минимум потенциала Гиббса достигается при равенстве

$$\mu_A + \mu_B = \mu_L + \mu_M, \quad (19.4)$$

то есть суммарные химические потенциалы исходных веществ и продуктов должны быть равны между собой. Это и является условием химического равновесия в данном случае.

## 19.2. Химическое равновесие в идеальном газе.

Будем рассматривать обратимые химические реакции в идеальном газе, протекающие в условиях постоянных температуры и давления. Получим химический потенциал идеального газа как функцию давления при постоянной температуре  $T$ . Для однокомпонентной системы из (18.6) следует, что при  $T = const$  дифференциал  $d\mu = \tilde{V}dp$ .

Так как в идеальном газе  $\tilde{V} = RT/p$ , то

$$d\mu = \frac{RT}{p} dp.$$

Интегрируя это уравнение, получаем:

$$\mu = RT \int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = \mu_0 + RT \ln \frac{p}{p_0}, \quad (19.5)$$

где  $p_0$  – стандартное давление (обычно атмосферное),  $\mu_0$  – значение химического потенциала при данной температуре  $T$  и стандартном давлении  $p_0$  ( $\mu_0$  конечно зависит от  $T$  и  $p_0$ ).

С учетом (19.5) условие химического равновесия (19.4) для изучаемой четырехкомпонентной системы переписывается в виде:

$$\mu_{A0} + \mu_{B0} + RT \ln(p_A/p_0) + RT \ln(p_B/p_0) = \mu_{L0} + \mu_{M0} + RT \ln(p_L/p_0) + RT \ln(p_M/p_0),$$

где  $p_A, p_B, p_L, p_M$  – парциальные давления соответствующих компонент. Отсюда

$$\ln(p_L p_M / p_A p_B) = -(\mu_{L0} + \mu_{M0} - \mu_{A0} - \mu_{B0}) / RT,$$

или

$$\frac{p_L p_M}{p_A p_B} = \exp\left(-\frac{\mu_{L0} + \mu_{M0} - \mu_{A0} - \mu_{B0}}{RT}\right) = K_p, \quad (19.6)$$

где  $K_p$  называется константой равновесия.

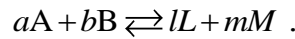
Так как химический потенциал  $\mu = \Delta\tilde{G} = \tilde{H} - T\tilde{S}$ , где величины  $\Delta\tilde{G}$ ,  $\tilde{H}$  и  $\tilde{S}$  относятся к одному молю, то  $\mu_{L0} + \mu_{M0} - \mu_{A0} - \mu_{B0} = \Delta\tilde{G} = \Delta\tilde{H} - T\Delta\tilde{S}$ , где  $\Delta\tilde{G}$ ,  $\Delta\tilde{H}$  и  $\Delta\tilde{S}$  – разности соответственно молярных потенциалов Гиббса, энтальпии и энтропии для продуктов и исходных веществ. Для константы равновесия (19.6) имеем отсюда окончательное выражение для  $K_p$  в виде

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta\tilde{G}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta\tilde{S}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta\tilde{H}}{RT}\right) \quad (19.7)$$

Таким образом, константа равновесия является произведением двух факторов, определяемых изменением соответственно энтропии и энтальпии в ходе реакции. Отметим также полезную формулу:

$$\Delta\tilde{G} = -RT \ln K_p$$

Теперь рассмотрим условия равновесия для более сложной реакции



Здесь  $a, b, l, m$  – стехиометрические коэффициенты. Для этой реакции

$$\frac{\delta v_A}{a} = \frac{\delta v_B}{b} = -\frac{\delta v_L}{l} = -\frac{\delta v_M}{m} ,$$

и для вариации потенциала Гиббса имеем

$$dG = (a\mu_A + b\mu_B - l\mu_L - m\mu_M) \frac{\delta v_A}{a}$$

Минимум достигается при

$$a\mu_A + b\mu_B = l\mu_L + m\mu_M$$

Тогда соответственно вместо (19.6) должно получиться

$$\frac{(p_L / p_0)^l (p_M / p_0)^m}{(p_A / p_0)^a (p_B / p_0)^b} = \exp\left(-\frac{l\mu_{L0} + m\mu_{M0} - a\mu_{A0} - b\mu_{B0}}{RT}\right) = K_p . \quad (19.8)$$

Формула (19.6) описывает частный случай, когда все стехиометрические коэффициенты равны единице. При этом, как нетрудно убедиться, соотношение (19.7) для  $K_p$  остается справедливым и в этом случае.

### 19.3. Сравнение с теорией столкновений

Вернемся к материалу гл. 7 и будем рассматривать обратимую реакцию  $A + B \rightleftharpoons L + M$  с помощью используемой там теории бимолекулярных столкновений. Скорость прямой реакции  $A + B$  согласно этой теории пропорциональна концентрациям компонентов  $n_A$  и  $n_B$  и своей константе скорости:

$$F_{AB} = n_A n_B K \exp\left(-\frac{\tilde{E}_{act}}{RT}\right)$$

(см. (7.3) - (7.5), энергии активации здесь используются в расчете на моль). Скорость обратной реакции  $L + M$  соответственно должна быть пропорциональна концентрациям  $n_L$  и  $n_M$  и своей константе скорости:

$$F_{LM} = n_L n_M K_0' \exp\left(-\frac{\tilde{E}'_{act}}{RT}\right)$$

Будем считать, что прямая и обратная реакции проходят один и тот же путь вдоль координаты реакции – см. рис. 7.2, так что  $\tilde{E}_{act} - \tilde{E}'_{act} = -Q_{A+B}$ , где  $Q_{A+B}$  – тепловой эффект прямой реакции, то есть теплота, выделяющаяся в ходе этой реакции, для обратной реакции она меняет знак. В равновесии скорости прямой  $F_{AB}$  и обратной реакции  $F_{LM}$  должны быть равны. Тогда имеем, что

$$\frac{n_L n_M}{n_A n_B} = \frac{K_0}{K_0'} \exp\left(-\frac{Q_{A+B}}{RT}\right). \quad (19.9)$$

Так как давления при постоянной температуре пропорциональны соответствующим плотностям, формулу (19.6) можно прямо сравнивать с формулой (19.9). Для этого отношение  $K_0 / K_0'$  представим формально как

$$\frac{K_0}{K_0'} \equiv \exp\left(-\frac{RT \ln(K_0 / K_0')}{RT}\right).$$

Тогда уравнения (19.6) – (19.7) будут совпадать (19.9), если положить

$$\mu_{L0} + \mu_{M0} - \mu_{A0} - \mu_{B0} = \Delta\tilde{H} - T\Delta\tilde{S} = -Q_{A+B} - RT \ln(K_0 / K_0').$$

Так как в данных протекающих при постоянном давлении и температуре реакциях общее количество частиц не меняется – и, соответственно, объем системы тоже не меняется, то тепловой эффект реакции может быть отнесен к разности энтальпий продуктов реакции и исходных веществ. То есть  $-Q_{A+B} = \Delta\tilde{H}$  (энтальпия для экзотермических реакций уменьшается, для эндотермических – наоборот). Тогда разность энтропий  $\Delta\tilde{S} = R \ln(K_0 / K_0')$ .

Чтобы понять, с чем связана разность энтропий, надо заметить, что в формуле теории столкновений (7.5) для  $K_0$ ,

$$K_0 = \chi \sigma \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}},$$

для прямой и обратной реакции значительно отличаться может только стерический фактор  $\chi$  (в реальных ситуациях даже на несколько порядков). Таким образом, энтропийный множитель в (19.7) связан с изменением числа возможных приводящих к

реакции микросостояний двух молекул при их столкновении, или, другими словами, с изменением доступного для реакции пространства.

#### 19.4. Закон действующих масс, принцип Ле Шателье

Зависимость константы равновесия от парциальных концентраций (и, соответственно, парциальных давлений) как произведений вида (19.6) и (19.8), – то есть давлений в степенях стехиометрических коэффициентов, – называется законом действующих масс.

Вид формул (19.6) – (19.9) позволяет судить о смещении равновесия в обратимой реакции при изменении температуры. Действительно, из (19.7) имеем, что

$$\left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta \tilde{H}}{RT^2},$$

откуда следует, что при  $\Delta \tilde{H} < 0$  (тепло в прямой реакции выделяется) при повышении температуры  $K_p$  падает, что означает сдвиг равновесия в сторону обратной реакции. Такой сдвиг способствует уменьшению выделения тепла и понижению таким образом температуры. Если же  $\Delta \tilde{H} > 0$  (тепло в прямой реакции поглощается), то при повышении температуры  $K_p$  растет, что означает сдвиг равновесия в сторону прямой реакции, и такой сдвиг также способствует уменьшению выделения тепла и понижению таким образом температуры. То есть система реагирует на изменение температуры так, чтобы эффект от этого изменения ослабить.

Таким же образом действует и изменение давления в системе. Вернемся к рассмотренной выше реакции  $aA + bB \rightleftharpoons lL + mM$ . Для изучения влияния давления удобно ввести парциальные концентрации реагентов  $c_i$  ( $i$  обозначает либо А, либо В, либо L, либо М) таким образом, что парциальные давления  $p_i = c_i p$ . Уравнение (19.8) переписется в виде

$$\frac{c_L^l c_M^m}{c_A^a c_B^b} = \frac{K_p}{(p / p_0)^{l+m-a-b}}. \quad (19.10)$$

Отсюда видно, что если выполняется неравенство  $l+m-a-b > 0$ , то при повышении давления парциальные концентрации продуктов должны падать, то есть равновесие смещается в сторону обратной реакции. Но для обратной реакции данное неравенство также означает падение давления – так как общее число молекул в системе уменьшается. То есть смещение равновесия противодействует повышению давления в системе. Аналогичный результат получится, если  $l+m-a-b < 0$ : при повышении давления парциальные концентрации продуктов реакции увеличатся, то есть равновесие смещается в сторону прямой реакции, что, так как в этом случае прямая реакция приводит к понижению давления, также будет приводить к противодействию повышению давления.

Такая реакция на внешнее воздействие является проявлением общего принципа Ле Шателье: если на находящуюся в устойчивом равновесии систему воздействовать извне, изменяя какое-либо из условий равновесия (в рассмотренном случае температуру и



давление), то в системе усиливаются процессы, направленные в сторону противодействия изменению.

Проиллюстрируем сказанное на примере обратимой реакции азота с водородом с образованием аммиака (все реагенты в газообразном состоянии):



В ходе прямой реакции в данном случае выделяется тепло. Если увеличить температуру, равновесие здесь сдвинется влево, и тепла станет выделяться меньше.

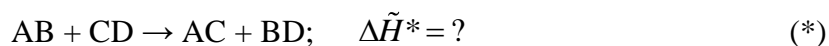
Далее, в данной реакции для стехиометрических коэффициентов имеем  $l+m-a-b=1+1-1-3=-2 < 0$ . Тогда в соответствии с (19.10) при повышении давления концентрация аммиака увеличится, то есть равновесие смещается в сторону прямой реакции.

### 19.5. Химические реакции и первое начало термодинамики, закон Гесса

Химическое равновесие, как мы видели, устанавливается на основе второго начала термодинамики. Для химических реакций большое значение имеет также и первое начало термодинамики – из него следуют количественные закономерности выделения и поглощения теплоты в реакциях.

Для химических реакций, протекающих при постоянном давлении надо говорить об изменении в ходе реакции энтальпии системы  $\Delta H$ , так как при изменении в ходе реакции объема должна быть учтена работа системы против сил внешнего давления. Для реакций в твердом теле и в жидкости объем системы меняется незначительно, поэтому энтальпия реакции несильно отличается от величины теплового эффекта при постоянном объеме. Для реакций же с выделением или поглощением газов работа против внешнего давления может давать заметный вклад. Так как чаще всего химические превращения происходят при постоянном (атмосферном) давлении, более распространенной их энергетической характеристикой является именно изменение в ходе реакции энтальпии.

Первое начало термодинамики позволяет для сложных и многостадийных реакций определить их энтальпии без непосредственного ее измерения. Для этого данная реакция представляется суммой более простых реакций, для которых известны их энтальпии. Рассмотрим в качестве примера реакцию



где  $\Delta \tilde{H}^*$  обозначает неизвестное пока изменение молярной энтальпии в ходе данной реакции, или для краткости просто молярную энтальпию реакции. Напомним, что  $\Delta \tilde{H}^*$  является отрицательной, если тепло выделяется, и положительной, если тепло поглощается. Пусть будут известны молярные энтальпии образования входящих в уравнение этой реакции веществ из двух их компонентов в ходе соответствующих 4-х реакций:

1.  $A + B \rightarrow AB; \quad \Delta\tilde{H}^{AB}$
2.  $C + D \rightarrow CD; \quad \Delta\tilde{H}^{CD}$
3.  $A + C \rightarrow AC; \quad \Delta\tilde{H}^{AC}$
4.  $B + D \rightarrow BD; \quad \Delta\tilde{H}^{BD}$

В условиях постоянного давления и отсутствия теплообмена с внешней средой из первого начала термодинамики следует, что энтальпия конечного состояния от пути его достижения не зависит. Если мы теперь сложим реакции 1 и 2 и вычтем реакции 3 и 4, то мы получим в точности исследуемую реакцию (\*). Тогда энтальпия суммарной реакции  $\Delta\tilde{H}^*$  должна быть суммой энтальпий образования продуктов за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ:

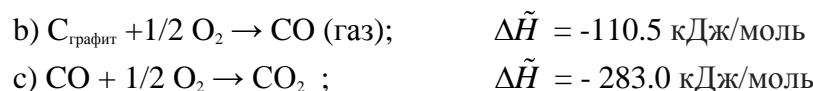
$$\Delta\tilde{H}^* = \Delta\tilde{H}^{AC} + \Delta\tilde{H}^{BD} - \Delta\tilde{H}^{AB} - \Delta\tilde{H}^{CD}.$$

Такое следствие первого начала термодинамики для химических реакций называется законом Гесса. Этот закон утверждает, что изменение энтальпии в ходе химического процесса не зависит от пути, по которому осуществляются превращения, а определяется только начальным и конечным состояниями.

Рассмотрим конкретный пример действия этого закона. Реакция сгорания графита, записанная в виде одной стадии, имеет вид:



Но эта реакция может протекать и в 2 стадии:



Видно, что в сумме  $\Delta H$  для реакций (b) и (c) соответствует  $\Delta H$  для одностадийной реакции (a). Заметим, что энтальпии везде отрицательные, так как тепло всегда выделяется.

Энтальпии образования для большинства простых веществ измерены и табулированы в справочных таблицах. В этих таблицах они приводятся в расчете на один моль в стандартных условиях, когда давление 1 бар, а температура 298 К. Причем энтальпии образования самых простых веществ, состоящих из химических элементов одного типа, таких как углерод (в виде графита), кислород  $O_2$  и т.д., принимаются в стандартных условиях за нуль.

Особое значение закон Гесса имеет для определения энтальпии сложных биохимических реакций в живых организмах. Окисление поступающих с пищей жиров и углеводов в организме в конечном итоге приводит к образованию  $H_2O$  и  $CO_2$ . Само же окисление протекает через множество промежуточных стадий, которые часто просто неизвестны. Но количество теплоты, получаемой при полном их превращении в продукты, будет таким же, как и при простом сжигании этих веществ в кислороде, которое измерить довольно просто.