

Роль термодинамики в разработке и исследовании конструкционных материалов ядерных реакторов

Процессы глубокой очистки металлов, выплавку сплавов, процессы создания композитов, процессы взаимодействия материалов между собой и окружающей средой объединяет то, что все они происходят за счет установления *фазовых или химических равновесий*. Можно утверждать, что все естественные процессы идут за счет стремления систем к состоянию *термодинамического равновесия*. Раздел науки, занимающийся изучением *состояния термодинамического равновесия*, называется *термодинамикой*.

Фазовые равновесия типа **“твердое – пар”** и **“жидкость – пар”** используются в процессах очистки за счет сублимации твердых веществ, дистилляции и ректификации жидкостей.

Равновесие **“жидкость – твердое”** используется при необходимости в очень глубокой очистке веществ, а также для выращивания крупных монокристаллов из расплавов. Возможность наступления равновесия типа **“твердое – твердое”** требуется учитывать при решении материаловедческих задач о термической стабильности фазового состава и взаимного сосуществования композиционных составляющих конструкционного материала во время эксплуатации.

Роль термодинамики в разработке и исследовании конструкционных материалов ядерных реакторов

Прогресс вычислительной техники в последней четверти XX века среди всех существующих методологических направлений постановки научных исследований выделил методику проведения *вычислительных экспериментов* на компьютерах. Под вычислительным экспериментом понимается замена исследования реального процесса изучением его математического описания (*математической модели*) численными методами прикладной математики, т.е. расчетами на ЭВМ. Это означает, что сериям натурных экспериментов соответствуют серии численных расчетов на ЭВМ. При наличии хорошей математической модели вычислительный эксперимент является самым экспрессным и экономически выгодным среди всех методов исследования.

Практически в любой математической модели в обязательном порядке имеется *термодинамический блок*, в котором с помощью *термодинамических расчетов* исследуются возможные состояния объекта, определяются его свойства и *предельно достижимые* параметры получения.

Роль термодинамики в разработке и исследовании конструкционных материалов ядерных реакторов

Численные расчеты равновесий в сложных многокомпонентных системах, насчитывающих десятки, а то и сотни и тысячи компонентов, стали применяться в научных исследованиях примерно с начала 70-х годов XX века. С конца 70-х – начала 80-х годов возможности проведения численных термодинамических расчетов для реальных (т.е. сложных, супермногокомпонентных) химических систем достигли такого высокого уровня, что позволило говорить о создании нового направления в науке, получившего название *“прикладная химическая термодинамика”*.

Примером эффективного использования методов прикладного термодинамического анализа является создание ракетных двигателей в 50 – 60-х годах XX века. Стоимость огневых испытаний двигателя очень велика, поэтому оптимальный выбор ракетного топлива, соотношения его компонентов, параметров рабочего процесса невозможно осуществить без предварительных исследований при помощи термодинамического моделирования. Высокая температура в камере сгорания (3000К – 4000К) обуславливает применимость равновесной модели процесса. Поэтому вычисленные характеристики ракетного двигателя (удельный импульс, скорость истечения, температура горения) как правило находятся в хорошем соответствии с данными натурных испытаний.

Роль термодинамики в разработке и исследовании конструкционных материалов ядерных реакторов

Химические методы очистки металлов

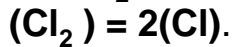
В химических методах разделение основано на различии в химическом взаимодействии вещества основы и примеси с каким-либо дополнительным компонентом системы.

- кристаллизация из растворов с применением соосаждителей или комплексообразователей;
- сорбция;
- ионный обмен,
- экстракция,
- синтез металлоорганических соединений,
- избирательное окисление — восстановление примесей,
- электролитическое рафинирование,
- химические транспортные реакции с применением транспортирующего газа.

Роль термодинамики в разработке и исследовании конструкционных материалов ядерных реакторов

Химические транспортные реакции

Система линейно независимых химических и алгебраических уравнений:



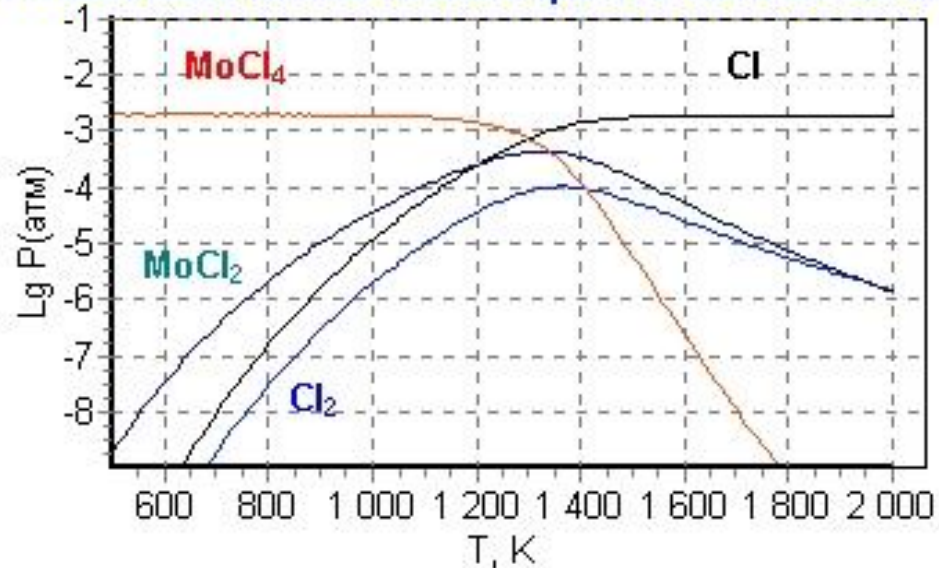
$$\ln P_{\text{MoCl}_4} = 4 \ln P_{\text{Cl}} - 52,7 + 117000/T$$

$$\ln P_{\text{MoCl}_2} = 2 \ln P_{\text{Cl}} - 18,2 + 39100/T$$

$$\ln P_{\text{Cl}_2} = 2 \ln P_{\text{Cl}} - 12,9 + 29180/T$$

$$P_0 = P_{\text{MoCl}_4} + P_{\text{MoCl}_2} + P_{\text{Cl}_2} + P_{\text{Cl}}$$

Равновесный состав газовой фазы в системе Mo-Cl



Роль термодинамики в разработке и исследовании конструкционных материалов ядерных реакторов

Физико-химические методы очистки металлов

В физико-химических методах разделение основано на различии физико-химических свойств основы и примеси.

- кристаллизация из расплавов;
- дистилляционные методы;
- ректификация;
- кристаллизация из газовой фазы;
- термодиффузия;
- отжиг в глубоком вакууме и т. п.

Равновесие *жидкость-кристалл* характеризуется **коэффициентом распределения** $K_p = C_{\text{ж}}/C_{\text{т}}$.

Равновесие *жидкость-пар* характеризуется **коэффициентом разделения** K

$$K_i = \frac{N_i^{\text{пар}}}{N_i} = \frac{U_i}{(U_{\text{Me}} + U_i)} \cdot \frac{1}{N_i}$$

$$K_i = \frac{\gamma_i P_i^o}{\gamma_{\text{Me}} P_{\text{Me}}^o} \sqrt{\frac{M_{\text{Me}}}{M_i}}$$

Чем больше значение коэффициента разделения, тем эффективней происходит рафинирование металла. При рафинировании за счет испарения примеси не происходит.

Роль термодинамики в разработке и исследовании конструкционных материалов ядерных реакторов

Зонное рафинирование металлов

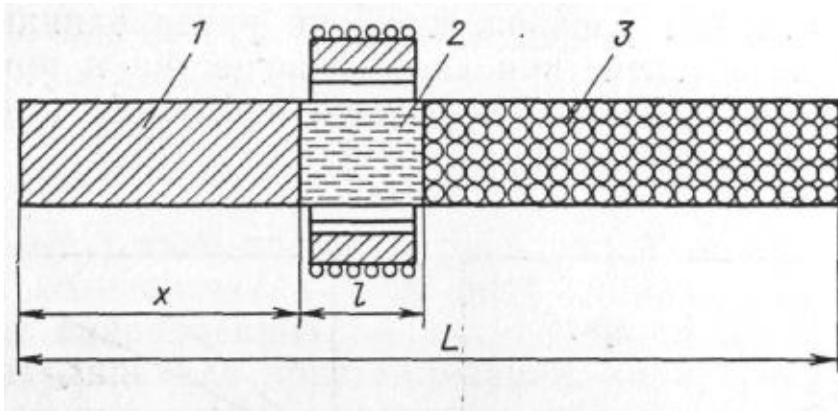
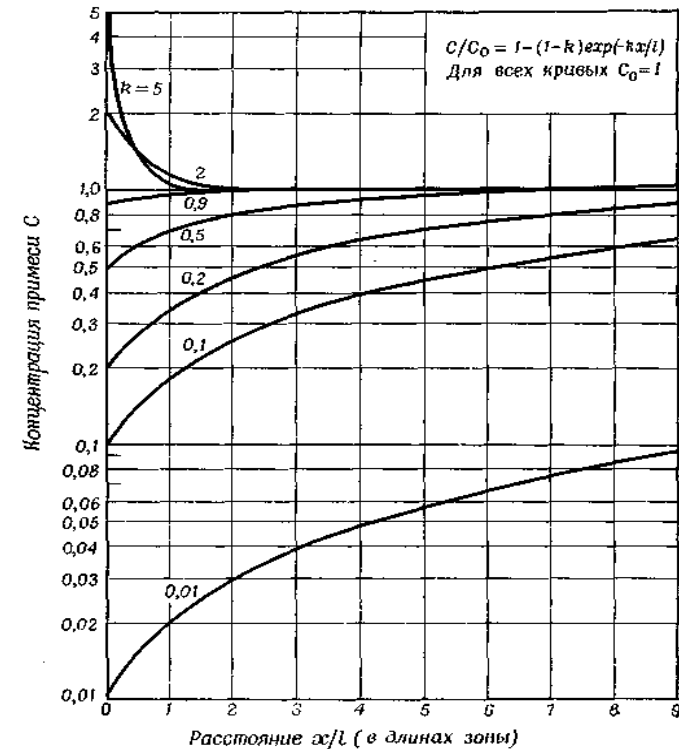


Схема зонного рафинирования :
1 - твердая фаза;
2 - расплавленная зона; 3 –
нерасплавившаяся исходная загрузка



Кривые для однократной зонной плавки

$$C_n(x) = C_n(L-l) [(L-x)/l]^{k-1}$$

Роль термодинамики в разработке и исследовании конструкционных материалов ядерных реакторов

Зонное рафинирование металлов

Влияние вакуумных условий зонной плавки на содержание примесей внедрения в цирконии

Условия зонной плавки	$p_{\text{ост}}$ Па	Содержание примесей, $\% \cdot 10^{-2}$			$R_{\text{ост}}$
		O	N	C	
Исходный Zr (иодидный)		40	6	35	37
Откачка насосом: Паромасляным Криогенным криогенным	$6 \cdot 10^{-4}$	25	4	15	20
	$6 \cdot 10^{-5}$	2,5	3,1	12	135
	$6 \cdot 10^{-6}$	2	2	9	250

Сущность термодинамического метода

Как раздел теоретической физики термодинамика исторически и логически следует за механикой.

Логическим различием термодинамики и механики является то, что *термодинамика* перешла к изучению поведения и свойств *макроскопических* тел, состоящих из очень большого числа отдельных *микроскопических* частиц.

Изучаемые в термодинамике тела или объекты называются *системами*. Под *термодинамической системой* понимается материальный макроскопический объект, взаимодействие внутри которого и с окружающей средой состоит из теплопередачи, совершения механической работы и обмена веществом. В системе могут также происходить химические реакции и фазовые превращения.

По сравнению с простыми механическими системами, в больших системах появляется новая возможность их математического описания. Это — *статистическое, вероятностное* описание.

Сущность термодинамического метода

Задание значения только одной интегральной величины – *энергии* – в термодинамике заменяет собой задание огромного количества начальных условий для уравнений движения всех отдельных частиц, составляющих макроскопическую систему, и которое бы требовалось в классической механике для ее описания. Этот факт и открывает путь для практических расчетов, проводимых в термодинамике на основании закона сохранения энергии. Закон сохранения энергии – фундаментальный закон Природы – является и *первым законом (началом) термодинамики* как дедуктивной науки, одного из разделов теоретической физики.

В *химической термодинамике* рассматриваются взаимные переходы и закон сохранения энергии с учетом ее *тепловой, механической и химической* форм, оставляя в стороне ядерные и многие другие физические явления.

Сущность термодинамического метода

Главным предметом рассмотрения в термодинамике являются состояния, при которых никакие параметры системы не меняются со временем. Внешне это проявляется в отсутствии в системе макроскопических потоков энергии и массы, а также изменения числа частиц. В то же время *микроскопические* явления – движение атомов и молекул, их взаимопревращения (с сохранением среднего числа частиц каждого сорта) продолжают. Про тело, находящееся в таком состоянии макроскопического покоя, говорят, что оно находится в состоянии *термодинамического равновесия*, или просто *равновесия*.

Термодинамика дает ответ на вопрос: какими будут параметры и свойства системы в произвольном равновесном, статическом состоянии и изучает ее поведение при вариациях термодинамических величин.

Сущность термодинамического метода

Всем опытом человечества установлено, что термодинамическое равновесие – предельное состояние, к которому стремится любая термодинамическая система, полностью отделенная, *изолированная* от внешней среды так, чтобы она не обменивалась с окружающей средой ни теплом (энергией), ни механической работой, ни веществом.

При любом внешнем воздействии на систему в ней начинаются макроскопические изменения – *термодинамический процесс*. После прекращения внешнего воздействия (изоляции системы), через некоторое время, называемое *временем релаксации*, термодинамический процесс заканчивается.

В этой вновь замкнутой системе снова наступает равновесное состояние: в каждой ее точке устанавливается новое *механическое, термическое и химическое равновесие*. Т.е., происходит выравнивание давления и температуры, а все возможные химические реакции протекают до конца.

Сущность термодинамического метода

В термодинамике получают ответ на вопрос: какие изменения произойдут под влиянием внешнего воздействия в системе при переходе ее из исходного (не обязательно равновесного) состояния, в конечное, равновесное.

1. Какие условия – температуру, давление, начальные количества веществ – следует выбрать, чтобы получить требуемый материал.
2. Какая часть исходных веществ превратится в требуемый материал; обычно говорят, каков будет *термодинамический выход* процесса.
3. Будет ли устойчив какой-либо материал (вещество) при эксплуатации в требуемых условиях: температуре, давлении, химическом составе окружающей среды.
4. Если материал подвержен физико-химическому воздействию окружающей среды, то какие продукты и в какой пропорции будут получаться в результате такого воздействия.

Сущность термодинамического метода

Но термодинамика не дает ответа на вопрос о том, каким образом, каким путем и с какой скоростью система перейдет из одного состояния в другое. Это – принципиальное ограничение термодинамики как науки, возникающее из сущности термодинамического метода, а именно из-за отказа рассмотрения индивидуального поведения отдельных частиц.

Ответы термодинамики будут наиболее правдоподобными при высоких температурах – примерно выше $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ – когда скорости физических и химических процессов достаточно высоки, и системы могут сравнительно быстро приходить в состояние физико-химического равновесия. Равновесие может достигаться и при более низких температурах, если имеется достаточно времени для протекания возможных химических реакций.

Основы феноменологической термодинамики

В *классической феноменологической термодинамике* отказываются от излишней детализации явлений (а именно от строгого рассмотрения частиц, составляющих макросистему). Она открыла реальный путь для проведения практически важных вычислений. Для этого требуется сравнительно небольшое число исходных феноменологических констант.

Существует второе, более полное описание макроскопических систем, основанное на использовании законов (в том числе квантовых) поведения микрочастиц, их составляющих. Этими вопросами занимается наука, называемая *статистической термодинамикой* или, в более широком понимании, *статистической физикой*. Используя методы теории вероятности и математической статистики можно проникнуть в физическую сущность установленных феноменологически законов. С помощью методов статистической термодинамики принципиально возможно теоретически рассчитать (например, из спектроскопических наблюдений молекул), *термохимические свойства веществ*, что в феноменологической термодинамике делается прямым экспериментом.

Основы феноменологической термодинамики

Простейшие термодинамические переменные

Количество вещества, его **массу** m , в теоретической термодинамике чаще всего измеряют во внесистемных единицах, а именно в *молях* и обозначают символом n .

В теоретических работах в качестве меры вещества используют также и число частиц N :

$$N = n \cdot N_A.$$

В растворах, как фазах переменного состава, состоящих из многих веществ одновременно, для количественного описания именно состава пользуются относительными (долевыми) массовыми характеристиками – *концентрациями*.

Для численного описания концентраций в теоретических работах чаще всего используют *молярные* или *атомные доли* (x_i , *mole fraction*), определяемые из выражения

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{m_i / M_i}{\sum (m_i / M_i)}$$

где индекс « i » означает номер вещества в растворе, а суммирование идет по всем веществам.

Основы феноменологической термодинамики

Простейшие термодинамические переменные

Объем V в термодинамике чаще всего используют в виде удельного *молярного объема*, а именно объема одного моля вещества. Объем одного моля *вещества в растворе* в общем случае отличается от удельного объема чистого вещества и называется *парциальным молярным объемом*.

Понятие «**давление**» в термодинамике понимается как гидростатическое и применяется без каких-либо особенностей по сравнению с механикой. Отметим только то обстоятельство, что за стандартное давление в прикладной термодинамике выбрана 1 *физическая атмосфера* (атм) – внесистемная единица:

$$1 \text{ атм} = 101325 \text{ ньютон/м}^2 \text{ (Паскалей [Па])} = 1,01325 \text{ бар} = 760 \text{ мм рт.ст.}$$

При наличии разности давлений в разных точках термодинамической системы возникает движение материи, причем в виде макроскопических потоков массы и энергии. Направление потоков – из области с повышенным давлением в сторону пониженного. Равенство давления вдоль всей системы – первое необходимое и реально измеряемое условие установления и существования термодинамического равновесия. Оно также называется *условием механического равновесия*. Если через \mathbf{r} обозначить радиус-вектор точек системы, то условие механического равновесия запишется в виде соотношения:

$$p(\mathbf{r}) = \text{const.}$$

Внутренняя энергия. Первый закон термодинамики

В классической механике рассматривают два вида механической энергии A : кинетическую, связанную с макроскопическим движением тела, и потенциальную, связанную с взаимодействием всего тела с внешними силовыми полями.

В *технической термодинамике*, в развитие механики в рассмотрение *включается еще один вид энергии* – тепловая энергия, или просто *тепло* Q . Тепловая энергия есть не что иное, как суммарная кинетическая энергия микрочастиц. Поэтому, варьируя давление p и/или объем V системы, можно изменять энергию термодинамической системы; совершаемая над ней за счет макроскопического движения *механическая работа* A переходит в микроскопическое движение составляющих ее частиц – тепло Q .

Внутренняя энергия. Первый закон термодинамики

Историческая справка

С.Карно первым (1831 г.) пришел к заключению, что теплота есть вид энергии: механическую энергию всегда можно превратить в тепло и, пропуская тепло через тепловую машину, перераспределяя тепло, превратить его в работу. Он же первый предложил различные способы оценки механического эквивалента тепла. Э.Клапейрон (1834 г.) представил теорию Карно в аналитической форме. Основываясь на трудах Р.Майера (1841 г.) и более точных Дж.Джоуля (1843 – 1849 гг.) по количественному определению механического эквивалента, Р.Клаузиус (1850 г.) установил, что для получения механической работы недостаточно только перераспределения тепла; необходимо еще и *израсходовать* некоторое количество тепла, пропорциональное этой работе.

Это положение Клаузиус назвал *первым законом термодинамики* – обобщением закона сохранения энергии на тепловые явления: *в изолированных системах сохраняется сумма тепла и работы.*

На тепло и работу по отдельности закон сохранения не распространяется.

Но полное понимание причин существования первого закона термодинамики в то время все еще отсутствовало. До первой половины XIX века наиболее распространенной точкой зрения была так называемая “теория теплорода”.

Внутренняя энергия. Первый закон термодинамики

Лорд Кельвин в 1852 г. ввел понятие “*внутренняя энергия*”. В современной трактовке под *внутренней энергией* U подразумевается та часть полной энергии системы, которая состоит из следующих составляющих:

- Из кинетической энергии всех ее составляющих микрочастиц (молекул, атомов и электронов) – их микроскопического теплового движения: поступательного, вращательного и колебательного; только так внутренняя энергия трактуется в *технической термодинамике*. Этой составляющей внутренней энергии соответствует ее зависимость от температуры T .
- Из потенциальной энергии их взаимодействия между собой – энергии взаимного притяжения частиц: в реальных газах, жидкостях, твердых телах, растворах, и, что очень важно, атомов в химических соединениях; так внутренняя энергия рассматривается в *классической химической термодинамике*. Этой составляющей внутренней энергии соответствует ее зависимость от давления p , объема V , а также количества вещества n .
- Из потенциальной энергии, связанной с воздействием на частицы тела внешних сил: поверхностного натяжения, гравитационного, электромагнитного полей и др.; так внутреннюю энергию дополняют в *специальных разделах термодинамики*.

Внутренняя энергия. Первый закон термодинамики

Из-за наличия уравнения состояния задание *трех, и только трех, независимых* термодинамических величин необходимо и достаточно для определения значения внутренней энергии. Т.е., и внутренняя энергия, и все другие термодинамические функции, которые будут введены ниже, являются функциями только *трех термодинамических переменных*. Например, $U=U(T,p,n)$, $U=U(V,p,n)$, $U=U(T,V,n)$ и т.д.

В *технической термодинамике*, где не рассматриваются взаимные превращения веществ, независимых переменных можно вообще оставить только две, исключив из рассмотрения количества веществ n .

Внутренняя энергия по определению не связана с движением системы как макроскопического тела; она не включает в себя кинетическую энергию поступательного и вращательного движения макроскопического объекта как единого целого.

В принципе, в понятие внутренней энергии, в начальный уровень ее отсчета, можно включить и энергию внутриатомного и внутриядерного взаимодействия. Но обычно этого не делают, ибо атомный состав системы не меняется при механических воздействиях и химических превращениях.

Внутренняя энергия. Первый закон термодинамики

Уровней отсчета энергии можно предложить несколько. Это есть следствие того, что в термодинамике рассматриваются только интегралы движения, вычисляемые с точностью до константы интегрирования. Поэтому очевидно: *внутренняя энергия системы может быть известна только с точностью до некоторой постоянной величины*, зависящей от произвольно выбираемого уровня отсчета. Для практических целей это несущественно, поскольку в численных расчетах всегда фигурирует только величина *изменения* внутренней энергии ΔU . Ведь за счет совершения механической работы или теплообмена с окружающей средой происходит *только изменение* внутренней энергии системы:

$$\Delta U = \Delta A + \Delta Q.$$

Если самопроизвольный, неравновесный процесс *внутри* системы (например, химическая реакция) осуществляется *изохорно* (при постоянном объеме), то при этом не совершается механической работы ($\Delta A=0$). Если при этом процесс идет еще и *без теплообмена с окружающей средой* ($\Delta Q=0$), *внутренняя энергия системы во время процесса сохраняется* ($\Delta U=0$). **Закон сохранения внутренней энергии U широко используется в прикладных термодинамических расчетах изохорных процессов.**

Внутренняя энергия. Первый закон термодинамики

Внутренняя энергия не изменяет свое абсолютное значение при возвращении системы в исходное состояние (к тем же параметрам) при осуществлении кругового процесса. Т.е. величина внутренней энергии полностью определяется (с точностью до константы) только *внутренними* параметрами – массой, давлением, объемом, температурой, *характеризующими* состояние системы. Такие функции, которых в термодинамике несколько (например, это уже известные нам p, T, V, n), называются, наряду с известным нам термином «*функции состояния*», также и *характеристическими функциями*.

Дифференциал внутренней энергии:

$$dU = \delta A + \delta Q.$$

Тепло Q и работа A не являются функциями состояния: нельзя говорить отдельно о содержании тепла и работы; количество получаемого тепла и работы являются характеристикой *процесса*, а не состояния. Для отражения этого факта при обозначении бесконечно малых количеств тепла и работы используется символ вариации « δ » вместо знака дифференциала « d ».

Температура. Второй закон термодинамики

Температура определяется как некоторая феноменологическая величина, позволяющая численно описывать тепловое равновесие между телами. Условие *теплового термодинамического равновесия*: постоянство температуры в каждой точке системы: $T(\mathbf{r}) = \text{const}$.

Эмпирически было установлено, что тепло (тепловая энергия), всегда переходит от тел с более высокой температурой к телам с более низкой. Это утверждение – одна из формулировок *второго закона термодинамики*.

Абсолютная шкала температуры, которая используется в теплофизике в настоящее время, была предложена лордом Кельвином в 1848 г. и поэтому называется также *шкалой Кельвина*. Вначале калибровка температурной шкалы Кельвина производилась по двум фиксированным точкам: точке плавления льда T_0 и точке кипения $T_0 + 100^\circ$ чистой воды при давлении в одну атмосферу. Учитывая то обстоятельство, что значение тройной точки чистой воды очень близко к $0,0098^\circ\text{C}$, Десятая генеральная конференция мер и весов в 1954 г. постановила считать тройную точку воды фиксированной точкой, которой соответствует температура 273,16 К. Эта конференция также следующим образом определила термодинамическую температурную шкалу Цельсия:

$$t^\circ\text{C} = T \text{ К} - 273,15^\circ.$$

Температура. Второй закон термодинамики

Историческая справка

Второй закон термодинамики был понят раньше первого (С. Карно, 1824 г.); впервые этот закон был математически сформулирован Э.Клаузиусом (1850 г.), которому мы обязаны и введением понятия энтропии – важнейшей термодинамической функции. Лорд Кельвин также открыл второй закон термодинамики в 1851 г., независимо от Клаузиуса.

Температуру измеряют, наблюдая за каким-либо физическим свойством вещества: объемом жидкости, давлением газа, электросопротивлением и др. Так определяется *эмпирическая температура*.

Уравнение состояния

В классической термодинамике, изучающей механические и химические явления, внутренняя энергия зависит от *четырёх, и только четырёх* простейших физических параметров, или факторов:

- 1) **температуры** T , которая характеризует энергию поступательного, вращательного и колебательного движения молекул;
- 2) **давления** p , от которого зависит расстояние между частицами и, следовательно, энергия межмолекулярного взаимодействия;
- 3) **объёма** V системы, от которого, также как и от давления, зависит расстояние между частицами;
- 4) **количеств** n_i образующих систему веществ, определяющих энергию как внутримолекулярного, так и межмолекулярного взаимодействия.

Уравнение состояния

Однако из перечисленных четырех факторов независимыми являются только три из них. Связано это с тем, что для любого тела, любой системы всегда существует *феноменологическое уравнение* связи между ними, называемым *уравнением состояния*. Например, для идеального газа, состоящего из частиц нескольких сортов (молекулярных форм), уравнение состояния (уравнение Менделеева – Клапейрона) имеет вид:

$$pV = RT \sum n_i,$$

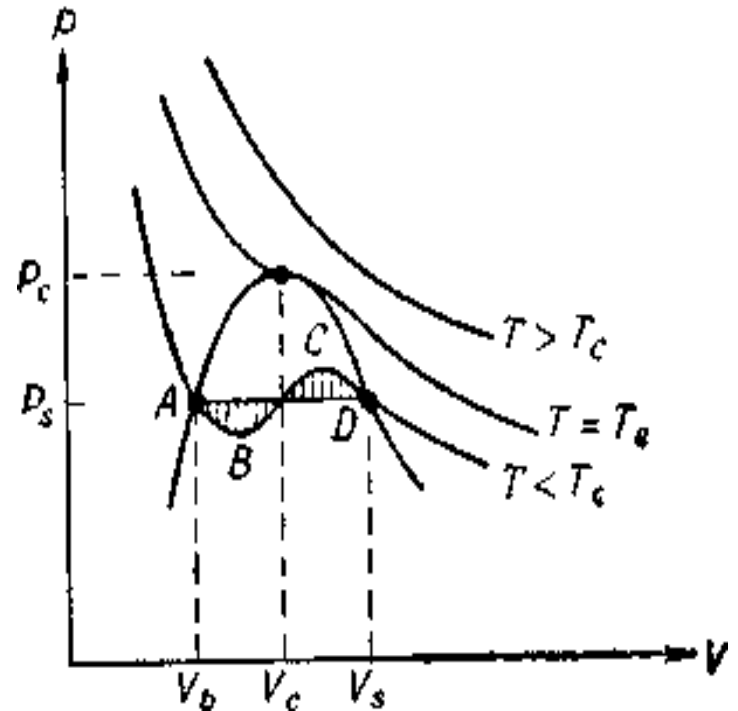
где n_i – количество вещества сорта i в молях, R – коэффициент пропорциональности (*газовая постоянная*).

Поскольку уравнение состояния как уравнение связи существует всегда, то величины p , T , V , n , называемые обычно *термодинамическими переменными*, являются также и *термодинамическими функциями* друг от друга. При достаточно высоких температурах и низких давлениях уравнение является хорошим приближением для любого газа. Для реальных тел (реальных газов, жидкостей, твердых тел) уравнения состояния значительно сложнее. В каждом конкретном случае и вид уравнения состояния, и его параметры устанавливаются экспериментально.

Уравнение состояния

Уравнение состояния можно иллюстрировать геометрически различными способами. Если в уравнение входят только три переменных и оно записывается в виде $f(p, T, V) = 0$, то любые два из них, скажем p и V , можно выбрать в качестве осей декартовой системы координат на плоскости. Тогда при любом фиксированном значении третьей переменной T уравнение состояния будет определять на этой плоскости некоторую кривую, называемую *изотермой*.

В случае идеального газа, изотермы на плоскости p - V при любой температуре представляют собой равносторонние гиперболы. В действительности для всех реальных газов существует некоторая *критическая температура*, выше и ниже которой газ обладает принципиально разными свойствами.



Изотермы реальных газов.
“Колокол” показывает
границу двухфазной
области

Уравнение состояния

До насыщения, т. е. при $V > V_s$, экспериментальные данные можно достаточно точно описывать уравнением состояния, представляемым в виде ряда по обратным степеням V :

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B_1}{V} + \frac{B_2}{V^2} + \dots$$

в котором *вириальные коэффициенты* B_i зависят от температуры. Эту форму записи уравнения состояния ввел Камерлинг-Онесс в 1902 г. Разложение по степеням плотности было теоретически обосновано Дж. Майером (1937 г.). Вириальные коэффициенты были им связаны с силами, действующими между молекулами.

Уравнение Ван Дер Ваальса. При температурах выше критической изотермы представляют собой гладкие кривые. В области же насыщения между точками с абсциссами V_b и V_s участки изотерм становятся прямыми: $p = \text{const}$, а производные $\partial p / \partial V$ в этих точках терпят разрыв. Описать все возможные состояния равновесия реального газа с помощью одного уравнения представляется невозможным. Однако Ван Дер Ваальсу (1873 г.) удалось в известном смысле решить эту задачу. Ван Дер Ваальс предложил следующее уравнение состояния:

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

Здесь коэффициент a учитывает взаимное притяжение молекул газа; коэффициент b – их конечные размеры.

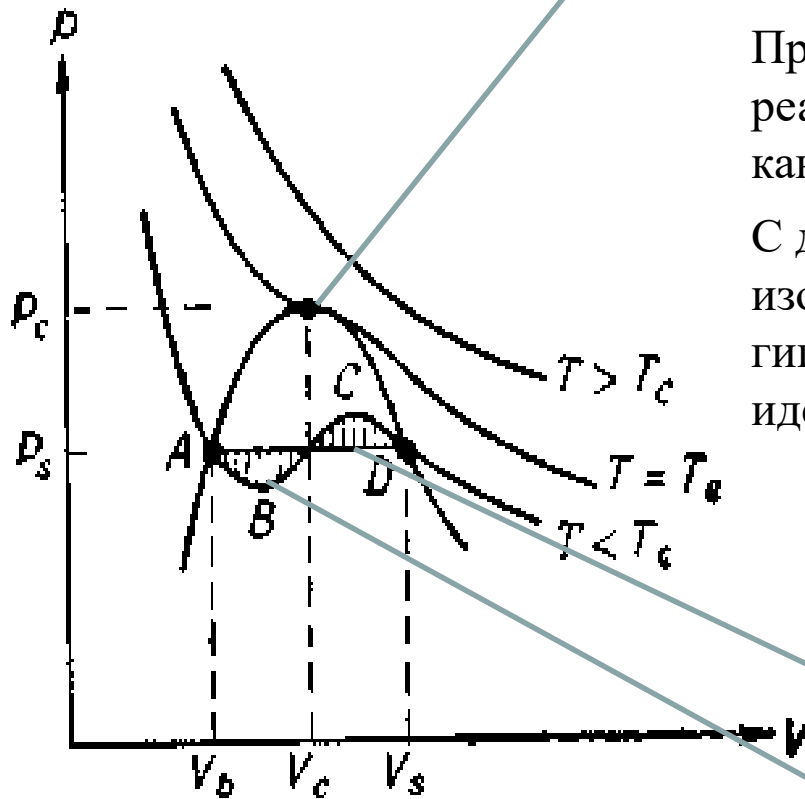
Уравнение состояния

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0;$$

Точка перегиба на изотерме называется *критической точкой*, а соответствующие ей температура, давление и объем называются *критическими параметрами*.

При температурах выше критической реальный газ не переходит в жидкость ни при каких давлениях.

С дальнейшим повышением температуры изотермы все более приближаются к гиперболам, отвечающим свойствам идеального газа.



Неравновесные состояния:

переохлажденный пар

перегретая жидкость

Энтальпия

В случае *изобарного* процесса система из-за изменения температуры необходимо *изменяет объем*, тем самым механически взаимодействуя с окружающей средой. Поэтому каждое элементарное количество тепла δQ идет не только на приращение внутренней энергии dU , но и на совершение системой некоторого количества механической работы δA .

Уравнение энергетического баланса для изобарного нагрева:

$$\delta Q = dU - \delta A.$$

В термодинамике принято *правило знаков*, по которому положительными считаются тепло и работа, получаемые системой; если система отдает среде тепло или работу, они считаются отрицательными. При совершении работы над системой ее объем уменьшается: $dV < 0$. Следовательно, по правилу знаков $+\delta A = -pdV$. Откуда получаем:

$$\delta Q = dU - \delta A = dU + pdV.$$

В правой части стоят дифференциалы только функций состояния. Т.е. *тепло* для процесса является *полным дифференциалом* комбинации $U + pV$ при *постоянном давлении*. Эта комбинация $U + pV$ является еще одной термодинамическая функция состояния, называемой чаще всего *энтальпией* и обозначаемой символом H :

$$H = U + pV.$$

Энтальпия

Термин «энтальпия», происходит от греческого слова **enqalpein** и дословно означает *теплосодержание*. Его предложил Каммерлинг-Оннес (1909 г.). Гиббс называл эту величину *тепловой функцией при постоянном давлении*. Сегодня термин “энтальпия” является наиболее распространенным.

Ее физический смысл в том, что при постоянном давлении изменение энтальпии равно количеству тепла, получаемому телом:

$$(dQ)_{P,S} = dH$$

и которое идет:

- на изменение внутренней энергии dU (через изменение температуры тела);
- на совершение работы над внешней средой PdV (через изменение объема).

Энтальпия линейно связана с внутренней энергией. Следовательно, она тоже не имеет естественного начала отсчета, и вычислять энтальпию можно только с точностью до констант интегрирования. Для возможности проведения реальных расчетов выработаны определенные договоренности о выборе таких констант, т.е. об унификации начала отсчета значений энтальпии для всех веществ. Делается это приданием нулевого значения энтальпиям определенных веществ в определенных состояниях при точно оговоренных условиях, которые носят название *стандартных веществ, стандартных условий и стандартных состояний*.

Энтальпия

СТАНДАРТНЫЕ ВЕЩЕСТВА. В природе все обособленные, самостоятельные вещества, называемые в термодинамике индивидуальными, состоят из чистых элементов таблицы Д.И.Менделеева, или получаются по химическим реакциям между ними. Поэтому *достаточным условием* для установления системы отсчета термодинамических величин является выбор энтальпий только для химических элементов как простых веществ. Принято, что *энтальпии всех элементов в их стандартных состояниях равны нулю при стандартных условиях* – температуре и давлении. Поэтому химические элементы в термодинамике называются также ***стандартными веществами.***

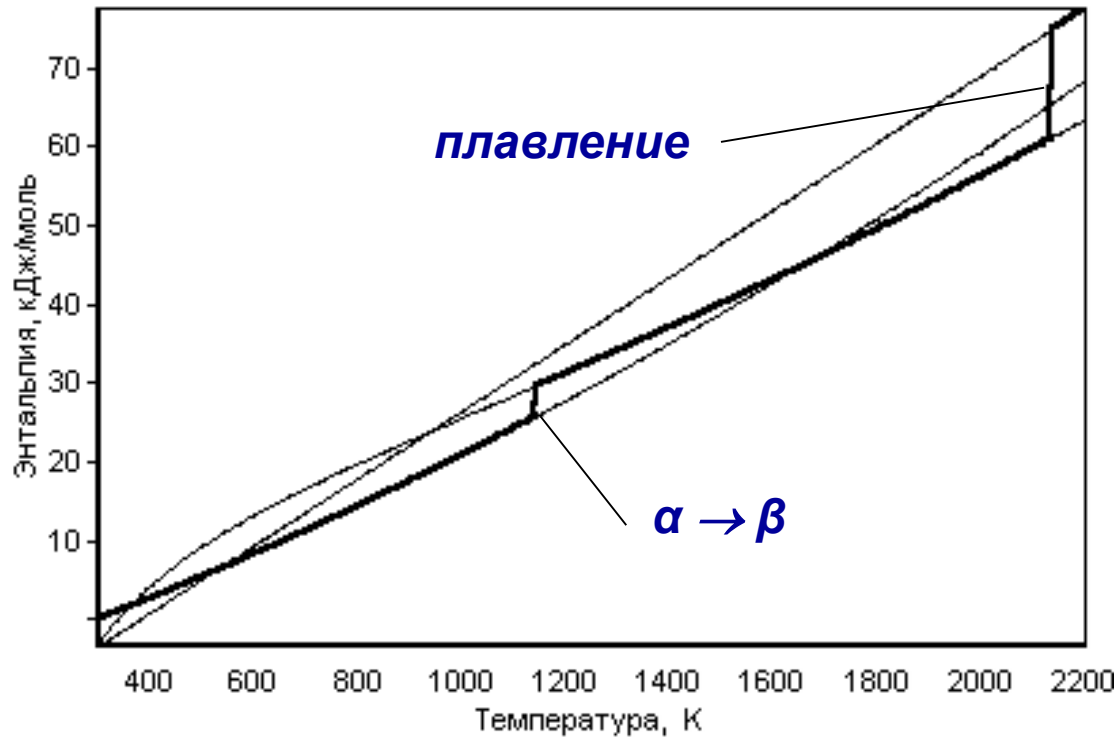
Все остальные вещества рассматриваются как соединения, полученные по химическим реакциям между стандартными веществами (химическими элементами в стандартном состоянии). Они носят название «***индивидуальные вещества***». За начало отсчета энтальпий для химических соединений (а также для элементов в нестандартных состояниях) берется значение энтальпии реакции их образования из стандартных веществ, как бы проведенной при стандартных условиях. На самом деле экспериментально определяется тепловой эффект (энтальпия) реакции в реальных условиях, а затем пересчитывается на стандартные условия. Эта величина и принимается за **стандартную энтальпию образования** химического соединения, как индивидуального вещества.

Энтальпия

СТАНДАРТНЫЕ УСЛОВИЯ. Самое распространенное стандартное физическое условие соответствует давлению в 1 физическую атмосферу, и температуре 298,15 К (25°C). Для обозначения какого-либо термодинамического свойства, отсчитываемое от этого стандартного состояния и называемое поэтому *стандартным свойством*, используется верхний индекс «0», а то, что оно *отсчитывается*, знаком «Δ» перед символом термодинамической функции. Температура, которой соответствует значение функции, часто приводят в виде нижнего индекса. Например, стандартная энтальпия вещества при 298,15 К обозначается как ΔH_T° . При произвольной температуре она может обозначаться как $\Delta H^\circ(T)$.

СТАНДАРТНЫЕ СОСТОЯНИЯ. За такое состояние выбирается наиболее *стабильная при стандартных условиях* форма существования (агрегатное состояние, молекулярная форма) элемента. Например, это твердые свинец или α-форма твердого урана, β-форма (графит) для углерода, жидкие ртуть и бром, двухатомные молекулы газообразных водорода или кислорода, одноатомные благородные газы и т.п.

Энтальпия



*Температурная зависимость энтальпии Zr
(тонкими линиями показаны энтальпии α , β и жидкой фаз)*

Теплоемкость

Рассмотрим *закрытую* систему, т.е. систему, окруженную непроницаемой для вещества стенкой. Это означает, что система содержит постоянное количество вещества n .

Пусть наша стенка будет твердой, но теплопроницаемой. Это означает, что при любых внешних воздействиях система сохраняет объем V постоянным и может обмениваться со средой только теплом, но не работой и веществом. Поэтому все полученное тепло ΔQ идет на приращение только внутренней энергии ΔU , с изменением температуры от T_1 до T_2 :

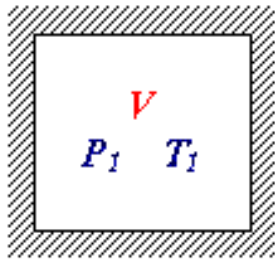
Величина $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,n}$, показывающая, сколько надо затратить тепловой энергии для нагрева тела на один градус при фиксированном объеме, называется *теплоемкостью при постоянном объеме*.

При постоянном давлении имеем:

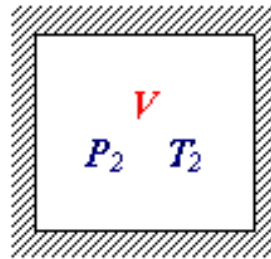
$$\delta Q = dU + pdV = dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,n} dT = C_p \cdot dT.$$

Здесь введена новая величина $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,n}$ – *теплоемкость при постоянном давлении*.

Теплоемкость



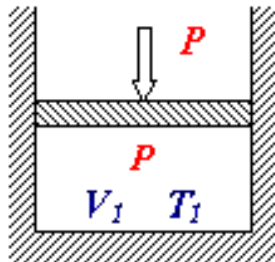
а



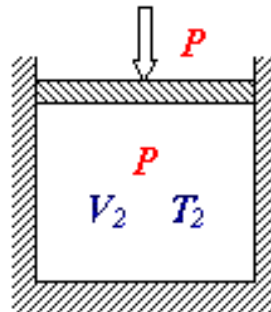
б

Изохорный нагрев термодинамической системы (при условии сохранения объема постоянным):

а) исходное состояние; б) конечное состояние



а



б

Изобарный нагрев термодинамической системы (при условии сохранения давления постоянным):

а) исходное состояние; б) конечное состояние

Теплоемкость

Установим взаимосвязь C_p и C_v . Для этого запишем:

$$C_p(T) = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial(U + PV)}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} + \frac{\partial(PV)}{\partial T} = C_v + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Поскольку и $p > 0$, и $\partial V/\partial T > 0$, то C_p будет всегда больше C_v .

Из уравнения состояния идеальных газов $pV=RT$ следует, что для них

$$\partial V/\partial T = R/p \text{ и } C_p = C_v + R.$$

Для конденсированных тел используя обычные термодинамические соотношения, легко установить связь между C_p и C_v :

$$C_p = C_v + \frac{\beta^2 TV}{K},$$

где $\beta \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ – коэффициент объемного термического расширения;

$K \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ – коэффициент всестороннего изотермического сжатия (сжимаемости).

Для оценки принимается, что $C_p \approx C_v(1 + 10^{-4}T)$, т.е. при низких температурах разность $C_p - C_v$ очень мала и возрастает с температурой.

Теплоемкость

Для качественных оценок теплоемкости C_V , являющейся одним из важнейших свойств твердого тела, можно использовать экспериментальные табличные значения C_p .

Для твердых тел при небольших давлениях можно также считать, что

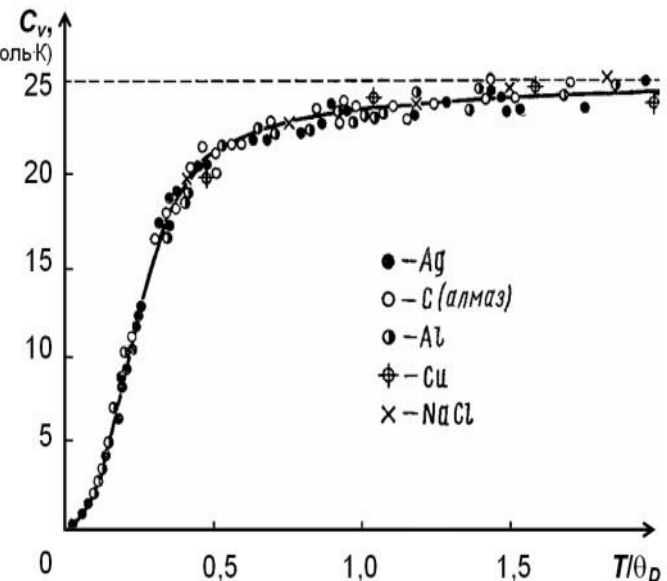
$$U \approx H.$$

Т.е., на практике для твердых и жидких тел часто можно ограничиться понятием просто теплоемкости, а также не делать различия между внутренней энергией и энтальпией.

Составляющие теплоемкости твердых тел: Дж/(моль·К)

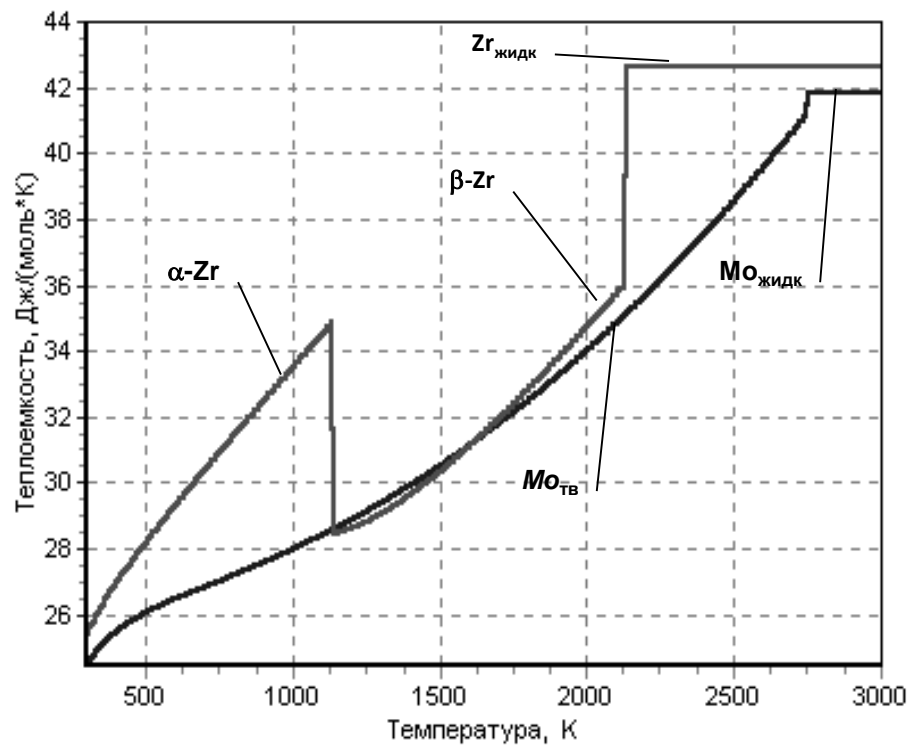
- *теплоемкость кристаллической решетки* (при температурах выше температуры Дебая теплоемкость близка к $3R$);
- *электронная теплоемкость* ($\sim T$).

При высоких температурах необходимо учитывать *вакансионный вклад* в теплоемкость и *ангармонизм* колебаний решетки.



Теплоемкость

Твердые тела



Теплоемкость

Газообразное состояние

Теплоемкость газов складывается из теплоемкостей *поступательного, вращательного и колебательного движений*.

Теплоемкость газа при достаточно высокой температуре и низком давлении (условие идеальности реального газа)

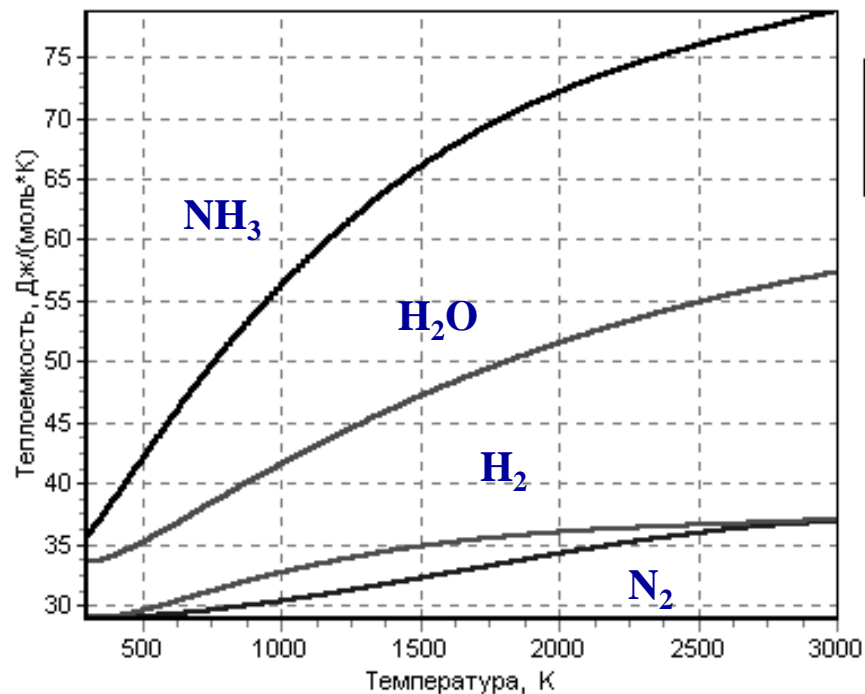
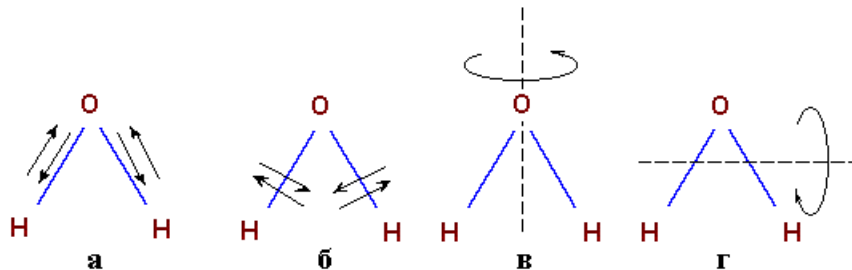
$$C_v = 3R/2 + nR/2 + mR$$

где n – число вращательных степеней свободы,
 m – число колебательных степеней свободы.

$C_{p,max} = R(3N - 1,5)$ – для линейных молекул;

$C_{p,max} = R(3N - 2)$ – для нелинейных молекул,

где N – число атомов в молекуле.



Изменение теплоемкости газов при T заметно выше комнатной обусловлено только возбуждением колебательных степеней свободы.

Теплоемкость

В квантовой статистике теплоемкость можно рассчитать теоретически, объяснить и предсказать ее зависимость от температуры. На практике теплоемкость веществ и ее зависимость от температуры определяют экспериментально, аппроксимируют степенным полиномом, коэффициенты которого и заносят в справочники. Обычный вид ряда для температурной зависимости теплоемкости веществ, приводимый в справочниках – книгах, имеет вид трехчлена:

$$C(T) = a + b \cdot T + c'/T^2,$$

имеющий, вообще говоря, физический смысл только для твердых тел при средних температурах (формула Келли).

Для органических соединений часто используется полином с кубическим членом зависимости температуры. Поэтому общий вид температурной зависимости теплоемкости, учитывающий все варианты записи, будет передаваться пятичленным полиномом:

$$C_p(T) = a + bT + c'/T^2 + cT^2 + dT^3.$$

который используется в компьютерных базах данных.

Энтропия

Историческая справка

Понятие *энтропии* (S) является одним из самых фундаментальных в термодинамике. Оно введено Р. Клаузиусом в 1864 г., вначале под названием *приведенной теплоты* dS – приращением некоторой новой термодинамической функции S . Приведенная теплота была определена им как отношение элементарного количества тепла δQ , полученного закрытой системой *из внешней среды*, к температуре системы T :

$$dS = \delta Q/T .$$

Эмпирически было показано, что приведенная теплота является функцией состояния. Множитель $1/T$, превращающий вариацию тепла δQ в полный дифференциал dS , в математике называется *интегрирующим множителем*. Строгое математическое доказательство дано Каратеодори (1909 г.).

Термин “энтропия” также принадлежит Р.Клаузиусу (1865). Он образован от греческого **τροφῆ** (превращение), и с приставкой “эн” (**εντροπειν**) может трактоваться как “способность к изменению, превращению”.

Введение понятия энтропии оказало революционное влияние на развитие термодинамики в целом.

Энтропия

Эмпирически было установлено, что если под воздействием полученного извне тепла δQ в системе произойдут еще какие-либо *необратимые* изменения, то для общего изменения энтропии всегда выполняется неравенство:

$$dS > \delta Q/T.$$

Или, по-другому, *необратимые процессы всегда идут только в сторону увеличения энтропии* (энтропийная формулировка II закона термодинамики).

Согласно одной из формулировок *второго закона термодинамики*, тепло самопроизвольно переходит от тела с более высокой температурой к более холодному.

Для замкнутой системы двух тел: $dS_1 = \delta Q/T_1$ и $dS_2 = -\delta Q/T_2$.

Взяв их сумму, получаем очевидное неравенство:

$$dS = dS_1 + dS_2 = \delta Q/T_1 - \delta Q/T_2 = \delta Q(1/T_1 - 1/T_2) > 0, \text{ т.к. } T_1 < T_2.$$

Т.е. для необратимого самопроизвольного процесса выравнивания температуры энтропия системы в целом возросла; увеличение энтропии первого тела ($dS_1 > 0$) перекрыло уменьшение энтропии второго ($dS_2 < 0$). Обобщая, получим наиболее распространенную формулировку второго закона термодинамики: *процесс может идти самопроизвольно и необратимо, только если при этом энтропия всей замкнутой системы возрастает.*

Энтропия

Согласно Клаузиусу:

$$dS = \delta Q_e / T + \delta Q_i / T,$$

где величина δQ_e есть то элементарное количество тепловой энергии, которым система обменилась с внешним миром (*external*), которое **прошло через ее границу**. Через δQ_i обозначено то тепло, которое **произведено внутри системы** (*internal*) в результате внутренних самопроизвольных процессов (химических реакций, фазовых переходов, растворения веществ и т.п.), и которые инициализировались внешним воздействием. Теплота δQ_i производится из энергии межчастичного взаимодействия, имеет немеханическую природу и носит название *скрытой теплоты*.

Очевидно, что величина $\delta Q_i / T = dS_i$ – энтропия, произведенная самой системой – всегда больше нуля. Т.е. **необратимые процессы могут лишь создавать энтропию**.

Энтропия

Решение проблемы о *физическом содержании* понятия «энтропия» дал Л.Больцман в 1877 г. Он ввел в теорию теплоты статистические представления, по которым одному термодинамическому состоянию, определяемому параметрами $U, V, T, p \dots$, может соответствовать огромное число w различных механических состояний молекул.

По определению Больцмана, это число w следует трактовать как *термодинамическую вероятность* данного состояния.

Необратимые процессы продолжают до тех пор, пока не будет достигнуто наиболее вероятное состояние – состояние, характеризующееся максимумом энтропии. При таком подходе возрастание энтропии означает, что система, предоставленная самой себе, последовательно переходит из одного состояния в другое, термодинамическая вероятность которого больше.

Основываясь на параллели между переходами в состояния с большей вероятностью и возрастанием энтропии, Л.Больцман предположил существование функциональной зависимости между S и w . Учитывая аддитивность энтропии, М.Планк предложил в качестве такой функции логарифмическую:

$$S = k \cdot \ln(w) .$$

Здесь k – постоянная Больцмана, вводимая для того, чтобы размерность энтропии в статистическом и классическом определении совпадала.

Энтропия

В формуле Больцмана вероятность w не нормирована на единицу. В квантовой статистике она трактуется как число равноправных микросостояний, через которые может реализоваться данное макросостояние, и носит название *статистического веса* и обозначается через $\Delta\Gamma$:

$$S = k \cdot \ln(\Delta\Gamma).$$

В замкнутой системе процесс идет самопроизвольно из некоторого начального *не равновесного* состояния до конечного *равновесного*. При этом энергия и масса системы сохраняется, а вот вероятность существования системы (т.е. энтропия) непрерывно и монотонно возрастает до максимально возможной величины. Это позволяет дать еще одну формулировку второго начала термодинамики: *в равновесном состоянии энтропия замкнутой системы достигает своего максимума*.

Такая формулировка носит также название *принципа максимума энтропии*.

Вариационная формулировка максимальной энтропии (по Дж.В.Гиббсу): *“Для равновесия любой изолированной системы необходимо и достаточно, чтобы при всех возможных изменениях состояния, происходящих без изменения энергии, вариация энтропии была бы равна нулю или отрицательна”*.

Энтропия

Исходя из принципа максимума энтропии, для математически формализованного поиска условий равновесия, *если заданы равновесные значения энергии U и объема системы V* , необходимо и достаточно:

- 1) записать выражение для энтропии изучаемой системы;
- 2) вычислить аналитически его первые частные производные по переменным U , V , n и приравнять полученные выражения нулю;
- 3) записать выражения для всех законов сохранения (массы, энергии и т.п.);
- 4) записать уравнение состояния;
- 5) решить полученную в пунктах 2 – 4 систему уравнений относительно неизвестных значений n , T , p и других термодинамических величин.

Единственным недостатком получающейся формально системы уравнений равновесия является ее сложность для аналитического решения, а в общем случае и для численного.

Авторской формулировка Гиббса: *“Для равновесия любой изолированной системы необходимо и достаточно, чтобы при всех возможных изменениях состояния, происходящих без изменения энтропии, вариация энергии была бы равна нулю или положительна”*. Т.е., в равновесном состоянии внутренняя энергия системы достигает своего минимума: $(dU)_{S,V,n} \geq 0$.

Энтропия

Свойства энтропии (резюме)

1. **Аддитивность:** энтропия системы равна сумме энтропий частей, ее составляющих.
2. **Второе начало термодинамики** гласит: в замкнутых системах процесс может идти самопроизвольно, если при этом энтропия всей системы возрастает.
3. **Принцип максимума энтропии.**
4. **Энтропия не может быть отрицательной.** Ее минимальное возможное значение – нуль, соответствующее максимально возможному значению вероятности – единице. Такого состояния любая система достигает только при абсолютном нуле температуры: при нуле по шкале Кельвина все тела находятся в единственном (основном) состоянии, следовательно, и вероятность найти систему в нем равна единице. Равенство энтропии нулю при абсолютном нуле температур называется **третьим началом термодинамики** или тепловой **теоремой Нернста**.

В отличие от внутренней энергии для энтропии можно вычислить ее абсолютное (истинное) значение при любой температуре:

$$\Delta S(T) = \int_0^T dS = S(T) - S(0) = S(T) - 0 = S(T).$$

Поскольку для энтропии можно определить абсолютное значение, то в обозначении энтропии отсутствует знак “Δ”.

Свойства энтропии

1. **Аддитивность:** энтропия системы равна сумме энтропий частей, ее составляющих.
2. **Второе начало термодинамики** гласит: в замкнутых системах процесс может идти самопроизвольно, если при этом энтропия всей системы возрастает.

3. Принцип максимума энтропии.

4. Из всех термодинамических функций энтропия единственная обладает еще одним фундаментальным свойством: ее **минимально возможное значение** – **чётко определено и равно нулю**. Это сразу следует из формулы:

$$S = k \cdot \ln(\Delta\Gamma).$$

т.к. минимально возможное число квантовых состояний $\Delta\Gamma$ любой системы равно единице. Такого состояния система достигает при абсолютном нуле температуры: при нуле по шкале Кельвина все тела находятся в единственном (основном) состоянии. Следовательно, и вероятность найти систему в нем равна единице.

Равенство энтропии нулю при абсолютном нуле температур называется **третьим началом термодинамики**. Это теоретическое положение было сформулировано в 1906 г. Нернстом и часто называется **тепловой теоремой Нернста**.

Свойства энтропии

Третье начало термодинамики

Важнейшим практическим следствием теоремы Нернста является то, что для энтропии всегда можно вычислить ее *абсолютно единственное* значение.

Действительно, при любой температуре независимо от пути интегрирования:

$$\Delta S(T) = \int_0^T dS = S(T) - S(0) = S(T) - 0 = S(T).$$

Это означает, что любому равновесному термодинамическому состоянию, естественно, характеризуемому некоторым определенным набором параметров U, H, V, T, p, n, \dots , соответствует *абсолютно единственное* значение энтропии, всегда *максимально возможное* для этого набора параметров.

Именно сочетание *абсолютности значения и его максимальной* в состоянии равновесия делает энтропию уникальной термодинамической функцией для проведения численных расчетов с целью отыскания условий равновесия в реальных системах. Для этого достаточно найти единственное (третий закон термодинамики) **максимально возможное** (второй закон термодинамики) значение энтропии при выполнении законов сохранения энергии (первый закон термодинамики) и массы (специального наименования в термодинамике не имеется).

Свойства энтропии

Третье начало термодинамики

Поскольку для энтропии можно определить *абсолютное* значение, то в обозначении энтропии отсутствует знак “Δ”.

При произвольной температуре T , если известно:

- ее значение при какой-то температуре T_1 ;
- теплоемкость $C_p(T)$ как функция температуры,

абсолютное значение энтропии индивидуального вещества (или системы, в которой не идут химические реакции) рассчитывается по формуле:

$$S(T) = S(T_1) + \int_{T_1}^T \frac{\delta Q}{T} = S(T_1) + \int_{T_1}^T \frac{C_p(T)dT}{T} \quad ,$$

а изменение энтропии с температурой рассчитывается по формуле:

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

В термохимических таблицах обычно приводятся данные об абсолютных значениях энтропий индивидуальных веществ при давлении в 1 физическую атмосферу и температуре 298,15К.

Свойства энтропии

Температура

Термодинамические величины: U, S, V, T, P, N (6 шт.). Среди них несколько особняком стоит количество частиц вещества N . В феноменологической или технической термодинамике N во внимание не принимается.

Простейшими по физическому смыслу из рассматриваемых величин являются V, T, P, N и часто называются *термодинамическими переменными*.

Величины U, H, S были введены уже как некоторые более сложные величины, как функции от простейших, от переменных. Однако в силу того, что существует понятие *сложных функций*, т.е. функции от функции, то U, H и S могут рассматриваться также и как переменные. Обобщая, можно утверждать, что все термодинамические величины могут одновременно выступать и в роли функций, и в роли переменных.

Но *независимых переменных не может быть больше трех*. Если отказаться от учета *числа* частиц, то независимых переменных вообще останется только две.

Выбор независимых переменных произволен. Но всегда, исходя из физических условий проведения исследуемого процесса, можно выбрать наиболее удобные для рассуждений переменные, дающие наиболее простое описание явления.

Свойства энтропии

Температура

Для определения достижения состояния равновесия замкнутой системой, удобно представить энтропию как функцию внутренней энергии, объема и числа частиц:

$$S = S(U, V, N) ,$$

и искать условия равенства нулю соответствующих частных производных.

Выполним эти действия. Представим себе замкнутую систему, состоящую из двух тел, находящихся в состоянии *теплового равновесия* друг с другом.

Конечно, общая энтропия S этой системы имеет максимальное для данной энергии значение, но плотность распределения энтропии и энергии внутри системы может быть самой произвольной. Энтропия системы есть функция аддитивная:

$$S = S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U_2, V_2, N_2).$$

То же самое касается энергии: U есть сумма энергий каждого из тел: $U = U_1 + U_2$, причем плотность распределения энергии также произвольна и зависит от распределения различных веществ по объему системы.

Поскольку $U_2 = U - U_1$, а U в силу закона сохранения энергии (первый закон термодинамики) есть величина постоянная, то энтропия S в действительности есть функция только одной независимой переменной. Пусть это будет U_1 .

Свойства энтропии

Температура

Условие максимума энтропии можно записать в виде :

$$\left(\frac{dS}{dU_1}\right)_{V,N} = \left(\frac{dS_1}{dU_1}\right)_{V,N} + \left(\frac{dS_2}{dU_1}\right)_{V,N} = \left(\frac{dS_1}{dU_1}\right)_{V,N} + \left(\frac{dS}{dU_2} \frac{dU_2}{dU_1}\right)_{V,N} = \left(\frac{dS_1}{dU_1}\right)_{V,N} - \left(\frac{dS_2}{dU_2}\right)_{V,N} = 0$$

Отсюда:
$$\left(\frac{dS_1}{dU_1}\right)_{V,N} = \left(\frac{dS_2}{dU_2}\right)_{V,N} (*)$$

Этот вывод легко обобщается на случай любого числа тел, находящихся в равновесии друг с другом. Таким образом, если система находится в состоянии термодинамического равновесия, то производная энтропии по энергии для каждой из ее частей одинакова, т.е. постоянна вдоль всей системы.

Величина, обратная производной энтропии по энергии, является ничем иным,

как эмпирической абсолютной температурой $T = \frac{dU}{dS}$.

Следовательно, условие (*) эквивалентно утверждению, что температуры тел, находящихся в равновесии, равны: $T_1 = T_2$ или $T = const(\mathbf{r})$. Часто это условие равновесия называют *нулевым законом термодинамики*

Свойства энтропии

Температура

Из $T = dU / dS$ легко получить связь между квантово-механическим определением энтропии, эмпирической температурой и энергией:

$$dS = \frac{dU}{T}. \quad (*)$$

Т.к. энергия U - внутренняя энергия тела в отсутствии силовых полей (внешняя работа не совершалась), то dU может быть только вариацией тепла: $dU = \delta Q$, и тогда (*) превращается в классическое определение энтропии как *приведенной теплоты Клаузиуса*:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

В таком определении энтропия использовалась как характеристическая функция систем, определяющая их состояние и удобная при анализе круговых процессов, связанных с превращением тепла в работу.

Использование энтропии, как и вообще II закона термодинамики, основывалось только на том, что наблюдаемое на практике (*феноменологическое*) поведение систем соответствовало расчетным закономерностям, получаемым исходя из этого закона и понятия о приведенной теплоте. При развитии науки *статистической физики*, удалось наполнить понятие энтропии физическим смыслом как мерой вероятности состояния макроскопической системы.

Свойства энтропии

Температура

Рассмотрим замкнутую систему из двух тел, **не находящуюся** в состоянии равновесия из-за разницы в температурах. С течением времени t между телами будет устанавливаться равновесие - за счет выравнивания температур энтропия будет возрастать:

$$\frac{dS}{d\tau} = \frac{dS_1}{d\tau} + \frac{dS_2}{d\tau} = \frac{dS_1}{dU_1} \frac{dU_1}{d\tau} + \frac{dS_2}{dU_2} \frac{dU_2}{d\tau} > 0$$

Поскольку полная энергия сохраняется (первый закон термодинамики!), то:

$$\frac{dU_1}{d\tau} + \frac{dU_2}{d\tau} = 0, \text{ так что}$$
$$\frac{dS}{d\tau} = \left(\frac{dS_1}{dU_1} - \frac{dS_2}{dU_2} \right) \frac{dU_1}{d\tau} = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \frac{dU_1}{d\tau} > 0. \quad (*)$$

Пусть для определенности, температура второго тела выше температуры первого ($T_2 > T_1$). Тогда из (*) следует: $\frac{dU_1}{d\tau} > 0, \frac{dU_2}{d\tau} < 0$.

Т.е. энергия второго тела уменьшается, а первого увеличивается: энергия (тепло) переходит *самопроизвольно* только от тел с более высокой температурой к более холодным телам.

Свойства энтропии

Давление

Если однородное *тело заданной массы и состава* находится в тепловом равновесии, то его *энтропия* при заданном значении энергии (или энергия при заданном значении энтропии) *зависит только от объема* тела, но не от его формы.

$$\text{Сила } F = -\frac{\partial U}{\partial r} = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \frac{\partial V}{\partial r},$$

где $U(p, q; \mathbf{r})$ - энергия тела как функция координат и импульсов его частиц, а также радиуса-вектора \mathbf{r} данного элемента поверхности $d\sigma$; V - объем системы.

Так как изменение объема равно $d\sigma dr$, то $\partial V/\partial r = d\sigma$, и получаем:

$$F = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S d\sigma.$$

Т.е., сила, действующая на единицу площади поверхности (*давление* P) равна:

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S.$$

Равенство давлений во всех точках равновесной системы очевидно. Заметим, что оно наступает гораздо раньше теплового равновесия из-за возникновения макроскопических нескомпенсированных сил, приводящих к перемещению сплошной среды как единого целого.

Свойства энтропии

Химический потенциал

Рассмотрим теперь макроскопическое тело, состоящее из одинаковых частиц, но находящееся в постоянном во времени силовом поле. Различные части тела будут при этом в разных условиях, и тело станет неоднородным. Поэтому все термодинамические функции в общем случае являются функциями и от числа частиц. Т.е., к независимым переменным мы должны всегда добавлять еще и число частиц N .

Например, $S = S(V, U, N)$; $U = U(S, V, N)$; $V = V(S, U, N)$.

Если сортов частиц много (m), то, естественно, необходимо учитывать числа частиц каждого сорта отдельно:

$$S = S(V, U, N_1, N_2, \dots, N_m); \quad U = U(S, V, N_1, N_2, \dots, N_m); \quad V = V(S, U, N_1, N_2, \dots, N_m).$$

В силовом поле условие постоянства температуры по его объему останется одним из условий равновесия неоднородного тела. Давление же может быть различным в различных точках.

Более сложными вариантами систем с силовыми полями будут случаи *фазовых равновесий*. Под *фазой* вещества в термодинамике понимается некоторое конечное макроскопическое количество вещества, имеющее четко выраженную границу раздела с окружающей средой, и имеющее свои самостоятельные термодинамические свойства.

Свойства энтропии

Химический потенциал

Получим *условие равновесия тела в силовом поле*, описывающее перераспределение одинаковых частиц (атомов или молекул) в неоднородном пространстве вообще и между фазами вещества в частности.

Рассмотрим некоторое тело, содержащее N частиц. Разделим тело на две соприкасающиеся части, содержащие соответственно N_1 и N_2 частиц какого-либо вещества. Потребуем условия максимума энтропии теперь по отношению к распределению частиц между подсистемами при условии постоянства температуры и объема. С учетом закона сохранения материи $N = N_1 + N_2$:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S(V, U, N)}{\partial N_1} \right)_{V, U} &= \frac{\partial S_1}{\partial N_1} + \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \frac{\partial N_2}{\partial N_1} = \frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2} = \\ &= \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{V, N} \left(\frac{\partial U_1}{\partial N_1} \right)_{S, V} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{V, N} \left(\frac{\partial U_2}{\partial N_2} \right)_{S, V} = \left(\frac{1}{T_1} \frac{\partial U_1}{\partial N_1} \right)_{S, V} - \left(\frac{1}{T_2} \frac{\partial U_2}{\partial N_2} \right)_{S, V} = 0. \end{aligned}$$

Т.е., при равновесии макроскопической системы внутри нее должно выполняться условие:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{V, S} = \text{const}(\mathbf{r}) = \mu(p, T).$$

Эта величина называется **химическим потенциалом** и обозначается символом “ μ ”. Она была введена Гиббсом.

Термодинамические потенциалы

Метод потенциалов

Изменение энергии тела: $dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - P \cdot dV = T \cdot dS_e - P \cdot dV$.

Элементарные работы δW и количества тепла δQ , получаемые телом при бесконечно малом изменении его состояния, в общем случае не являются полными дифференциалами. Только сумма $\delta W + \delta Q$, т.е. изменение внутренней энергии dU , всегда есть полный дифференциал. Иначе говоря, энергию тела нельзя разделить строго на механическую и тепловую.

Соотношение получающихся количеств тепла и работы не определяется только начальным и конечным состоянием тела, а полностью зависит от пути перехода, т.е. характера процесса. Наиболее наглядно это свойство видно на замкнутых процессах (циклах), начинающихся и кончающихся в одном состоянии.

Функции, изменение которых при замкнутом цикле равно нулю (т.е., ее дифференциал является полным), называются функциями состояния или потенциалами. В механике, откуда и заимствовано это понятие, единственным потенциалом является функция Гамильтона – сумма кинетической и потенциальной энергий. Поскольку термодинамических переменных много больше, чем механических – в термодинамике больше степеней свободы – то и потенциалов может быть несколько. В термодинамике они носят название термодинамических потенциалов.

Термодинамические потенциалы

Метод потенциалов

Если считать, что реальные тела состоят из частиц одного сорта, то термодинамических переменных, от которых зависит внутренняя энергия, останется всего **четыре** (объем V , давление P , температура T и энтропия S).

В технической термодинамике независимыми из них будет любая пара (в химической термодинамике, где учитывается состав, независимых переменных будет три). Поэтому, зная какой-нибудь термодинамический потенциал при значениях двух соответствующих переменных, и используя свойства потенциалов, можно вычислить (через частные производные) значения двух других переменных.

- Если процесс **изохорный**, то тело не совершает *механической работы* ($dV=0$), то $\delta Q = dU$. Т.е. *тепло есть полный дифференциал при постоянном объеме*.
- Если процесс **изобарный** ($P = \text{const}$), то $\delta Q = d(U + P V) = dH$. Т.е. *тепло есть полный дифференциал и при постоянном давлении*.

$$dH = dU + (PdV + VdP) = TdS - PdV + PdV + VdP = TdS_e + VdP.$$

$$T = \left(\frac{dH}{dS} \right)_P; \quad V = \left(\frac{dH}{dP} \right)_S$$

Т.е., энтальпия H при постоянном давлении по математическим свойствам эквивалентна внутренней энергии U при постоянном объеме.

Термодинамические потенциалы

Потенциалы Гиббса и Гельмгольца

По аналогии с *теплом* Q при постоянном давлении V и энтропии S , можно и *работу* W при *некоторых условиях* представить как полный дифференциал. Действительно, при *постоянной температуре* T и *объеме* V :

$$dW = dU - \delta Q = dU - TdS = d(U - TS) = dF.$$

Комбинация $F = U - TS$, в сущности описывающая работу, при T и $V = \text{const}$ является *функцией состояния*.

Ее называют *изохорно-изотермическим потенциалом Гельмгольца*, или *свободной энергией в определении Гельмгольца*.

По физическому смыслу *свободная энергия* – это та *свободная* часть внутренней энергии U , которую система только и может превратить в работу.

Полный дифференциал изохорно-изотермического потенциала Гельмгольца равен:

$$dF = dU - TdS - SdT = TdS - PdV - TdS - SdT = -PdV - SdT.$$

Отсюда следует, что свободная энергия Гельмгольца остается постоянной в процессах, осуществляемых при постоянном объеме V и температуре.

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

Термодинамические потенциалы

Потенциалы Гиббса и Гельмгольца

В процессе, происходящим *при постоянных температуре и давлении*, все полученное телом тепло и работа пойдут на ее изменение энтальпии:

$$dH = dW + \delta Q \quad \text{или} \quad dW = dH - \delta Q = dH - TdS.$$

С учетом постоянства температуры имеем:

$$dW = d(H - TS) = dG.$$

Т.е., работу и при *постоянных температуре и давлении* также можно представить как *полный дифференциал* некоторой функции

$$G = H - TS$$

Эта функция состояния (или термодинамический потенциал), носит название *изобарно-изотермического потенциала, потенциала Гиббса или энергии Гиббса*. По физическому смыслу энергия G – это та часть теплосодержания H , которое тело может превратить в работу в процессе при постоянных T и P .

$$dG = dH - d(TS) = dH - SdT - TdS = TdS + VdP - SdT - TdS = VdP - SdT.$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T; S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$$

$$H = G - T \cdot \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -T^2 \cdot \left(\frac{\partial}{\partial T} \cdot \frac{G}{T} \right)_P$$

Зная какую-либо величину: U , H , F , G как функцию двух переменных из четырех возможных S , T , P , V , то, составляя ее частные производные, можно определить все остальные термодинамические параметры.

Термодинамические потенциалы

Потенциалы Гиббса и Гельмгольца

На практике изучаемые процессы идут чаще всего при постоянном давлении: аппараты проще всего изготавливать сообщаящимися с атмосферой. Кроме того, достаточно просто провести измерение температуры.

Поэтому переменные: температура T , давление P , вместе с обязательной энтропией S – занимают особое место среди термодинамических переменных, также как соответствующие им потенциалы: $H(S,P)$ – энтальпия и $G(P,T)$ – изобарно-изотермический потенциал Гиббса.

Именно они измеряются экспериментально для индивидуальных веществ, составляющих, в конце концов, все термодинамические системы.

Они табулируются, сводятся в справочники и чаще всего рассчитываются теоретически.

Термодинамические потенциалы

Минимальность потенциалов при равновесии

Термодинамика рассматривает системы, в которых происходят *фазовые и химические превращения*, и, тем самым, устанавливаются фазовые и химические равновесия. Во время таких процессов внутри системы происходит выделение или поглощение тепла. Это внутреннее тепло изменит температуру или теплосодержание системы, а с ними и ее общую, суммарную, энтропию. Т.е., для **вычисления окончательной энтропии системы надо знать не только абсолютные энтропии, но и энтальпии составляющих ее веществ.**

В расчете равновесия должны использоваться, в зависимости от условий осуществления процесса, **некоторые комбинации** этих двух функций S и H . Одной из таких возможных комбинаций является изобарноизотермический потенциал Гиббса.

Рассмотрим *теплоизолированную* неравновесную систему, в которой самопроизвольно идут химические реакции. Пусть процесс идет таким образом, что в системе в каждый момент времени τ успевает установиться внутреннее тепловое и механическое равновесие – температура и давление *в каждой точке одинаковы*. Но они *меняются во времени* из-за тепловых эффектов, сопровождающих химические реакции.

Термодинамические потенциалы

Минимальность потенциалов при равновесии

Поскольку процесс *необратим и самопроизволен*, то, согласно второму закону термодинамики, энтропия системы увеличивается со временем. Поскольку наше тело по условию теплоизолировано, то, если под Q понимать тепло, полученное системой извне, имеем:

$$\frac{dQ}{d\tau} = 0$$

Так как $T > 0$, получаем:

$$\frac{dS}{d\tau} > \frac{dQ}{T d\tau}, \text{ или } T \cdot \frac{dS}{d\tau} > \frac{dQ}{d\tau}, \text{ или } \frac{dQ}{d\tau} - T \cdot \frac{dS}{d\tau} < 0.$$

Аналогичные рассуждения можно провести и для других неравновесных систем, в которых идут какие-либо другие *необратимые* процессы. Например, диффузия – если имелись градиенты концентраций.

$$\text{Для изобарного процесса } \frac{dQ}{d\tau} - T \cdot \frac{dS}{d\tau} = \frac{dH}{d\tau} - T \cdot \frac{dS}{d\tau} = \frac{d(H - TS)}{d\tau} = \frac{dG}{d\tau} < 0$$

Таким образом, необратимые процессы при постоянных температуре и давлении идут с потенциала G . Поскольку при достижении равновесия в системе уже ничего не меняется, то с этого момента $dG/d\tau$ становится равным нулю.

Следовательно, *в равновесии потенциал Гиббса достигает своего минимального значения.*

Термодинамические потенциалы

Минимальность потенциалов при равновесии

Свойство минимальности потенциалов Гиббса и Гельмгольца при распространенных на практике условиях делают их исключительно важными для *прикладных расчетов*: в простых случаях часто удобнее численно искать минимум потенциала, чем непосредственно максимум энтропии системы. Изменение теплосодержания вызывает прохождение химических реакций и/или фазовых превращений, т.е. изменение количеств веществ, составляющих изучаемую систему. Эти явления изменяют (минимизируют) изобарно-изотермический потенциал.

$$dG = dH - TdS \text{ или } -dG/T = dS - dH/T = d\Phi \quad (*).$$

По физическому смыслу членов в правой части (*) ясно, что dS – приращение абсолютной энтропии за счет прямого поглощения внешнего тепла.

Член $-dH/T = dS_i$, имеющий размерность энтропии, можно трактовать как приращение энтропии, произошедшее из-за действия **внутренних источников тепла**, а именно из-за изменения энтальпии за счет изменения молекулярного состава системы.

Следовательно, величина $\Phi = S - H/T = -G/T$, являющаяся еще одной функцией состояния при постоянных $\{P, T\}$, может называться *полной энтропией системы*. Величина Φ получила название *приведенного потенциала* или *функции Планка*.

Термодинамические потенциалы

Минимальность потенциалов при равновесии

Именно максимум *приведенного потенциала* Φ необходимо отыскивать для определения равновесного состояния системы.

Действительно, поскольку $\Phi = -G/T$, то знак "минус" и меняет минимум потенциала Гиббса на максимум приведенного потенциала Φ (полной энтропии). Для механических систем $dH = 0$, и $dF = dS$.

Методика поиска минимума изобарно-изотермического потенциала Гиббса эквивалентна поиску максимума полной энтропии всей системы. Однако исторически, с подачи Гиббса, положение сложилось так, что в теоретических работах, а также при "ручных" расчетах несложных равновесий, наиболее широко использовался и продолжает использоваться изобарно-изотермический потенциал G . При этом используется главное его свойство – *минимум в равновесии* термодинамической системы.

Приведенный потенциал F приобрел в термодинамике особое распространение с началом использования вычислительной техники, привлеченной для возможности проведения сложных прикладных расчетов. Связано это не только с прозрачностью физического смысла приведенного потенциала, но и с удобством формальной математической работы.

Термодинамические потенциалы

Зависимость термодинамических величин от числа частиц

Система может, кроме тепла и работы, обмениваться с окружающей средой также и веществом, т.е. частицами, ее составляющими. Такие системы называются *открытыми*.

Кроме того, в системе могут происходить химические реакции, которые приводят к самопроизвольному появлению и исчезновению частиц (молекул и атомов) внутри *замкнутых* или неравновесных *закрытых* систем.

Поэтому, вообще говоря, *термодинамических координат* у макроскопических систем несколько больше, чем три. Дополнительными координатами являются числа частиц разных сортов (*химических форм*), составляющих термодинамическую систему. Количество вещества в таких формах может меняться из-за взаимодействия с окружающей средой или при прохождении химических реакций. Следовательно, в реальной действительности необходимо учитывать влияние этого фактора на все термодинамические функции.

Поскольку давление p и температура T постоянны внутри всей системы в состоянии термодинамического равновесия, то из аддитивности внутренней энергии U , объема V , энтропии S следует и *аддитивность* величин H , G , F .

Термодинамические потенциалы

Зависимость термодинамических величин от числа частиц

По физическому смыслу аддитивность величины по отношению к числу частиц N означает, что изменение количества вещества (количества его частиц) в некоторое число раз приводит к изменению этой величины во столько же раз.

$$U(S, V, N) = N \cdot f(S/N, V/N);$$

$$H(S, p, N) = N \cdot f(S/N, p);$$

$$F(V, T, N) = N \cdot f(V/N, T);$$

$$G(T, p, N) = N \cdot f(T, p). \quad (*)$$

Говорить о термодинамическом свойстве, *приходящемся на одну частицу*, **можно только имея в виду его среднее значение**, приходящееся на одну частицу макроскопической системы и получаемое от деления значения термодинамической величины для системы в целом на число частиц, ее составляющих. *Отдельная частица ни каким чисто термодинамическим свойством обладать не может.*

Мы обязаны рассматривать N как еще одну независимую переменную.

$$dU(S, V, N) = TdS - PdV + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V} \cdot dN = TdS - PdV + \mu dN,$$

где μ – химический потенциал, являющийся функцией состояния.

Термодинамические потенциалы

Зависимость термодинамических величин от числа частиц

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

Это справедливо, поскольку по смыслу μdN – добавка к энергии, которая появилась у системы от изменения числа частиц dN . Мы совершенно *формально расписываем эту добавку по различным возможным путям ведения процесса*. Сам же химический потенциал должен вычисляться из тех частных производных

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{P,T} = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S,P} = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V}$$

Дифференцируя уравнения (*) по N , видим, что производная от потенциала Гиббса, *одна из всех производных* от термодинамических функций состояния, обладает особым свойством: **она не зависит от числа частиц**:

$$\partial G / \partial N = f(p, T) = \mu(p, T).$$

Откуда следует выражение: **$G = N \cdot \mu$** , раскрывающее *физический смысл химического потенциала*: это есть потенциал Гиббса, отнесенный к одной молекуле. Иначе, **химический потенциал μ есть потенциал Гиббса, приходящийся в среднем на одну молекулу макроскопической системы**.

Термодинамические потенциалы

Зависимость термодинамических величин от числа частиц

Именно эта линейная связь потенциала Гиббса и химического потенциала делает потенциал Гиббса весьма важным практическим инструментом для определения состояния термодинамического равновесия: если его рассчитывать на одно и то же число молекул в разных фазах, то его постоянство во всех точках системы и будет, наравне с постоянством температуры и давления, **третьим и последним необходимым условием термодинамического равновесия**. Потенциал Гиббса легко рассчитывается, если известны теплоемкость, энтальпия и энтропия тела – величины, измеряемые на практике.

Именно эта линейная связь потенциала Гиббса и химического потенциала через число частиц определила практический выбор единицы массы в размерностях термодинамических величин. В силу аддитивности, можно представить U , H , F , G для всей системы как произведение: $f_S = m \cdot f_1$, где m – масса системы, f_1 – величина какого-либо потенциала, приходящаяся на единицу массы. Тогда размерность для единицы G будет [Дж/моль], а для химического потенциала размерность есть [Дж/молекула]. Равенство в разных точках системы потенциала Гиббса, *приходящегося на один моль вещества*, может служить третьим реальным признаком термодинамического равновесия, взамен условия постоянства химического потенциала.

Термодинамические потенциалы

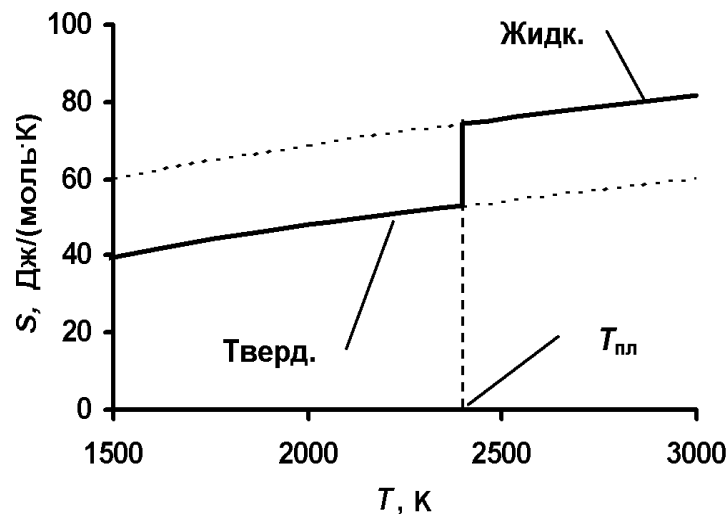
Влияние температуры на термодинамические функции

Зная функциональную зависимость теплоемкости от температуры, можно рассчитать значения других термодинамических функций или их изменение с температурой. Например, согласно теореме Нернста, гласящей, что энтропия при абсолютном нуле равна нулю, для значения энтропии любого вещества при произвольной температуре получаем формулу:

$$S(T) = S(0) + \int_0^T \frac{\delta Q}{T} = 0 + \int_0^T \frac{\delta Q}{T} = \int_0^T \frac{c_p(T)dT}{T}.$$

Т.е., зная температурную зависимость теплоемкости, можно рассчитать *абсолютное значение* энтропии. Поскольку теплоемкость есть положительная величина, то энтропия есть *монотонно возрастающая функция температуры*.

Температурная зависимость энтропии бора.
Сплошные линии отражают нормальный, равновесный, ход температурной зависимости функции.



Термодинамические потенциалы

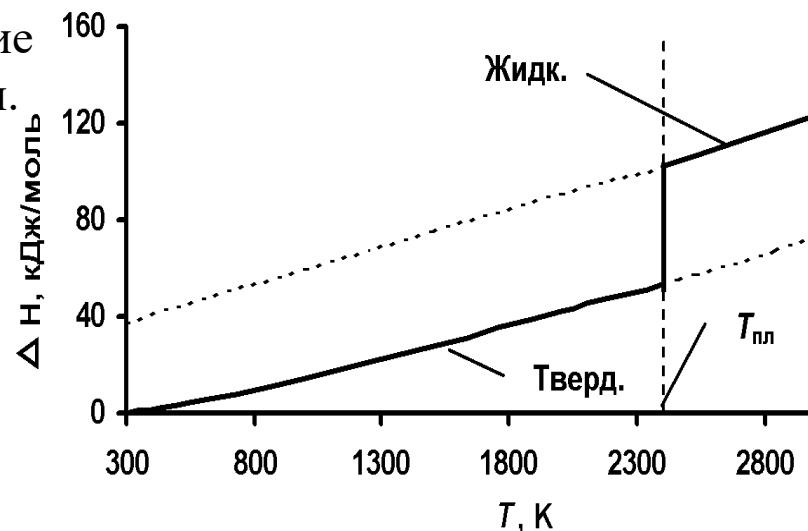
Влияние температуры на термодинамические функции

Из формулы $H = U + pV$ следует, что энтальпия H линейно связана с внутренней энергией U . Следовательно, она также не имеет естественного начала отсчета. Поэтому вычислить энтальпию какого-либо вещества, или смеси веществ, т.е. энтальпию термодинамической системы, *можно только с точностью до константы*. К аналогичному выводу можно прийти и для потенциала Гиббса G , и приведенного потенциала Φ , и потенциала Гельмгольца F .

Точно можно рассчитать только изменение этих функций с изменением температуры. Действительно, для энтальпии имеем:

$$H(T) - H(0) = \Delta H(T) = \int_0^T c_p(T) dT$$

где $H(0)$ – постоянная интегрирования. По физическому смыслу это энтальпия при абсолютном нуле, которая не может иметь строго определенного значения. По той же причине, что и энтропия, энтальпия также есть *монотонно возрастающая функция температуры*.



Зависимость молярной энтальпии твердого и жидкого бора от температуры

Термодинамические потенциалы

Влияние температуры на термодинамические функции

Вычислим *полный дифференциал* изобарно-изотермического потенциала Гиббса):

$$\begin{aligned}dG &= dH - TdS - SdT = d(U + pV) - TdS - SdT = \\ &= dU + pdV + Vdp - TdS - SdT.\end{aligned}$$

Поскольку $dU = \delta Q - pdV = TdS - pdV$, то окончательно имеем:

$$dG = Vdp - SdT$$

Откуда, исходя из понятия полного дифференциала, получаем:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S; \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -\frac{c_P}{T}. \quad (*)$$

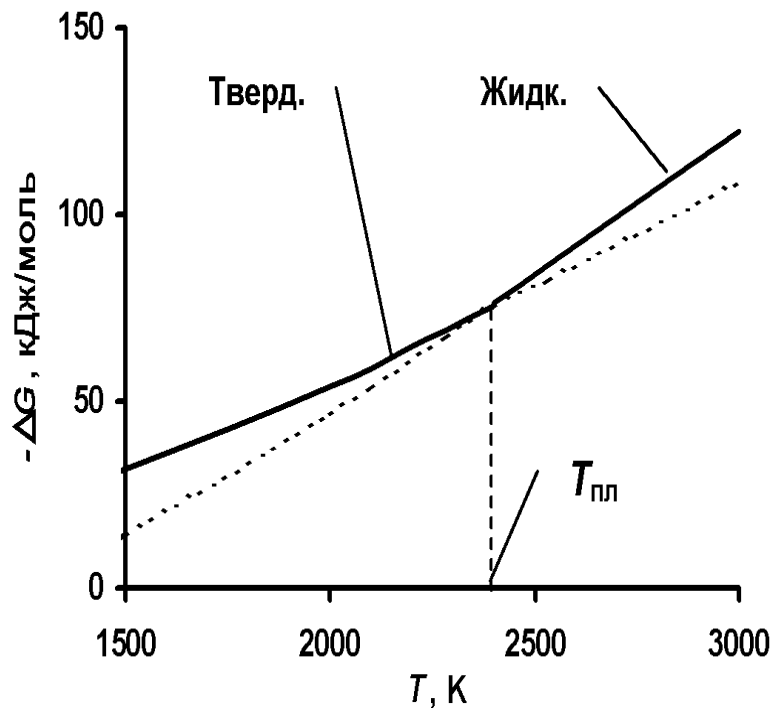
Поскольку энтропия, теплоемкость и температура *всегда положительны*, то из (*) следует, что при постоянном давлении первая и вторая производные потенциала Гиббса по температуре всегда *отрицательны*.

Следовательно:

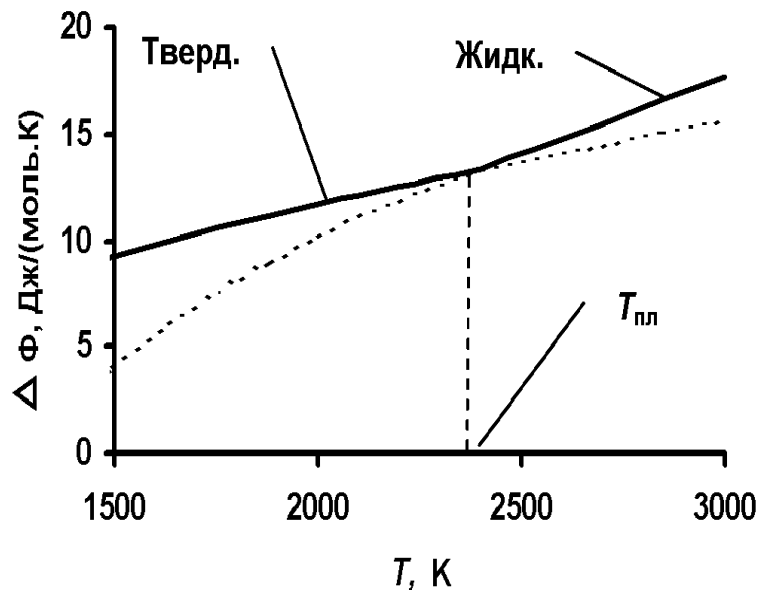
- потенциал Гиббса (и Гельмгольца) с ростом температуры **всегда** монотонно уменьшается, а его график **всегда** представляет *монотонную выпуклую кривую*.
- приведенный потенциал, как имеющий обратный знак по отношению к потенциалу Гиббса, представляет *монотонно возрастающую выпуклую кривую*.

Термодинамические потенциалы

Влияние температуры на термодинамические функции



Зависимость от температуры величины молярного изобарно-изотермического потенциала для твердого и жидкого бора. По оси ординат отложены значения потенциала с противоположным знаком.



Зависимость от температуры величины молярного приведенного потенциала для твердого и жидкого бора.

Термодинамические потенциалы

Влияние давления на термодинамические величины

Энтальпия вещества H , как свойство, связанное в основном с внутренней структурой молекул, *практически не зависит* от давления – механической силы, которая всегда много меньше взаимодействия атомов внутри молекул.

С достаточно высокой степенью точности можно принимать, что $H(T) \approx H^\circ(T)$, где $H^\circ(T)$ – энтальпия при нормальном атмосферном давлении (1 ата), что условно обозначено верхним индексом $^\circ$. Исключения составляют процессы, проводимые при сверхвысоких давлениях, например, при синтезе алмазов.

Можно считать, что не зависит от давления и **энтропия S конденсированных тел**, из-за их практической несжимаемости. Причиной малой сжимаемости является тот факт, что *молекулы* в конденсированных телах уже находятся под воздействием огромных межмолекулярных сил, из-за наличия которых они и являются собственно конденсированными. Любое осуществимое в земных условиях внешнее давление мало изменяет расстояние между молекулами, которое и сказывается, в конечном счете, на величине объема тела, а с ним и на абсолютной энтропии.

Для конденсированных тел без большой погрешности можно считать:

$$S(T) \approx S^\circ(T), \quad U(T) \approx U^\circ(T), \quad F(T) \approx G(T) \approx G^\circ(T).$$

Термодинамические потенциалы

Влияние давления на термодинамические величины

Для газов, веществ легко сжимаемых, энтропия весьма существенно зависит от давления и объема системы. Рассмотрим процесс изотермического изменения давления с одновременным изменением объема. Возьмем 1 моль идеального газа. Начальные условия: температура T , давление p° , которому соответствует значение энтропии $S^\circ(T)$.

Конечное состояние: p и та же температура T .

Тогда, с использованием уравнения состояния идеального газа $pV = RT$, для работы A , произведенной изотермически ($T = \text{const}$), имеем:

$$A = \int_{p^\circ}^p V(p) dp = \int_{p^\circ}^p \frac{RT}{p} dp = RT \ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right).$$

Поскольку рассматривается изотермический процесс, то изменения внутренней энергии U в системе не происходит. Следовательно, сумма полученных работы и тепла равна нулю: $A + \Delta Q = 0$ или $\Delta Q = -A$, откуда:

$$S_T - S_T^\circ = \frac{\Delta Q}{T} = -\frac{A}{T} = -R \cdot \ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right).$$

Фазовые равновесия

Общие понятия о фазах и фазовых равновесиях

Термодинамическая система в общем случае состоит из набора различных *веществ*. Вещества, образующие систему, обычно называют *компонентами системы*. В произвольных условиях вещества (компоненты) могут быть в различных *агрегатных* состояниях: твердом, жидком или газообразном. В твердом состоянии вещество может также иметь различную кристаллическую структуру; тогда говорят о его различных *полиморфных* модификациях. Вещество также может быть в состоянии растворов, причем с разными равновесными концентрациями в разных растворителях.

Обобщающим названием всех таких возможных состояний будет понятие *фазовое состояние* вещества.

Под *фазой* понимается *однородная макроскопическая часть системы, обладающая одинаковыми свойствами (по крайней мере составом и агрегатным состоянием) во всех ее точках, и имеющая четко выраженную границу раздела с другими фазами*.

Если две или более фаз, соприкасающихся между собой, могут одновременно сосуществовать без изменения сколь угодно долго, то говорят о *фазовом равновесии*.

Фазовые равновесия

Общие понятия о фазах и фазовых равновесиях

Вещество в разных агрегатных состояниях обладает различными термодинамическими свойствами, поэтому в каждом из них оно должно носить название *индивидуального вещества*. Очевидно, что *число индивидуальных веществ* в равновесной системе *всегда больше* или, в крайнем случае, равно *числу компонентов*.

Между индивидуальными веществами в процессе установления равновесия могут проходить химические реакции или осуществляться фазовые переходы.

Общим названием для фазовых переходов (физическое явление) и химических реакций (химическое явление) будет *физико-химические превращения*. Во время таких физико-химических процессов **изменяются количества** индивидуальных веществ.

Именно процессы, связанные с изменением количеств веществ, и приводят к достижению сложной системой максимума ее энтропии и наступлению состояния равновесия после получения некоторого внешнего воздействия (изменения температуры T , давления p , объема V , состава N_i).

Фазовые равновесия

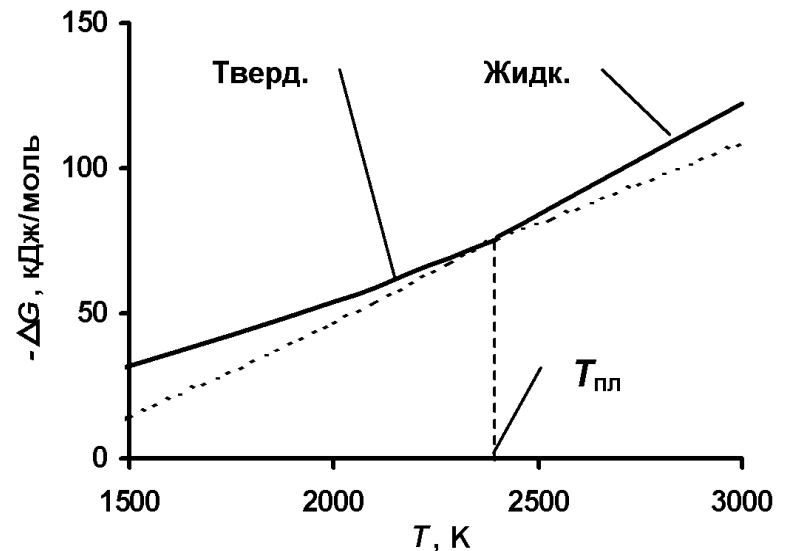
Общие понятия о фазах и фазовых равновесиях

Методика теоретического определения, в каком именно фазовом состоянии находится вещество при конкретных условиях, достаточно очевидна. Для этого необходимо для всех известных агрегатных состояний вещества вычислить при заданных условиях величину потенциала Гиббса, приходящуюся на единицу массы (фактически химический потенциал), и выбрать фазу, соответствующую его наименьшему значению.

Таблица. Значения потенциала Гиббса (кДж/моль для некоторых фазовых состояний тория

Фаза	Температура, К		
	1500	1750	2250
Тверд. α	-88.57	-138.76	-194.59
Тверд. β	-87.55	-138.97	-195.65
Жидкость	-83.89	-137.24	-197.26

При 1500 К торий находится в α -модификации, при 1750 К в β -форме, и при 2250 К – в виде жидкости.



Зависимость от температуры величины молярного изобарно-изотермического потенциала для твердого и жидкого бора.

Фазовые равновесия

Однокомпонентные системы. Двухфазные равновесия

В однокомпонентных системах могут устанавливаться только фазовые равновесия: между различными агрегатными состояниями идут чисто физические, а не химические процессы.

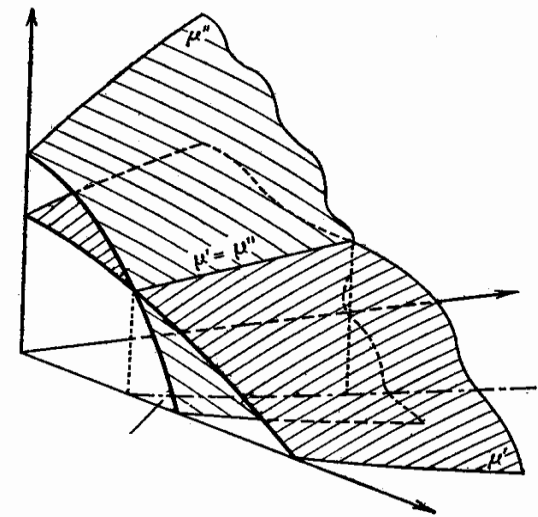
Условия равновесия двух фаз друг с другом: $T_I = T_{II}$; $p_I = p_{II}$; $\mu_I = \mu_{II}$.

Если потенциалы выразить как функции от давления и температуры, то, обозначая равные друг другу температуры и давления обеих фаз через T и p , получим уравнение $\mu_I(T, p) = \mu_{II}(T, p)$,

из которого давление и температура находящихся в равновесии фаз выражаются как неявные функции друг друга.

Это означает, что *фазы одного вещества могут находиться в равновесии только при взаимосвязанных давлении и температуре.*

Задание одной из этих величин вполне определяет вторую. Из сказанного сразу вытекает, что **фазовый переход**, происходящий за конечное время и осуществляемый при постоянном давлении, **проходит только при постоянной температуре.**



Графическое изображение двухфазного равновесия в координатах T, p, μ .

Фазовые равновесия

Однокомпонентные системы. Двухфазные равновесия

Если откладывать на осях координат давление p и температуру T , то точки, в которых возможно равновесие фаз, будут лежать на некоторой линии – *кривой равновесия фаз*. Точки, лежащие вне этой кривой, будут представлять собой однородные однофазные состояния тела.

Поэтому *кривую равновесия фаз* можно также назвать графическим изображением *линии сосуществования* двух фаз, или изображением *границы области* существования каждой из фаз.

Графические отображения фазовых равновесий называют ***диаграммами состояния системы***. Каждой точке на *диаграмме состояния* соответствует свое состояние системы.

Такие произвольные точки на диаграммах состояния, также как и точки в математическом фазовом пространстве, называют ***фигуративными точками***. Если тело подвергается какому-либо внешнему воздействию, то его состояние меняется со временем. Это находит отражение в изменении положения его фигуративной точки на диаграмме состояния.

Фазовые равновесия

Однокомпонентные системы. Двухфазные равновесия

При изменении состояния тела по траектории, пересекающей кривую равновесия в координатах p - T , в точке пересечения начинает происходить переход вещества из одной фазы в другую. Т.е., происходит расслоение тела на две части – две фазы. При продолжении воздействия количество одной фазы непрерывно убывает, другой, соответственно, возрастает. Поскольку во время фазового перехода не изменяются ни температура, ни давление, то *во время фазового перехода* фигуративная точка остается на месте. Когда тело полностью переходит из исходной фазы в другую, то движение фигуративной точки по диаграмме состояния во времени продолжится.

При медленном изменении состояния тела оно иногда может остаться однородным даже тогда, когда при полном равновесии уже должно было бы наступить разделение фаз (таковы, например, *переохлажденный* пар и *перегретая* жидкость). Такие состояния, однако, *метастабильны* – они неустойчивы. При резком, но относительно слабом внешнем воздействии метастабильная система самопроизвольно приходит в состояние истинного термодинамического равновесия, выделяя при этом значительное количество энергии, во много раз превосходящее энергию первоначального воздействия.

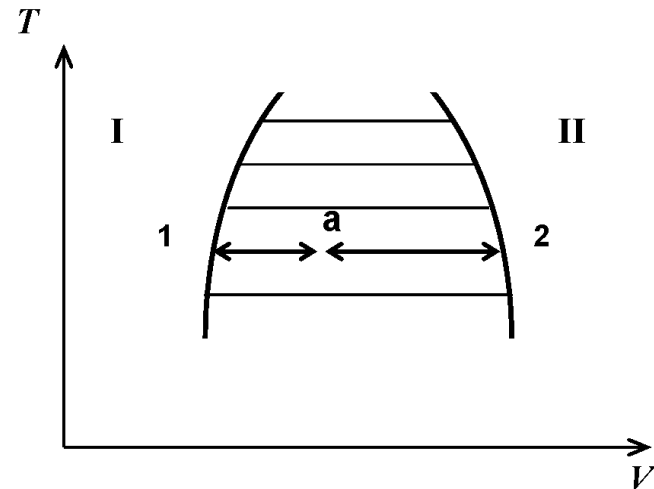
Фазовые равновесия

Однокомпонентные системы. Двухфазные равновесия

Если изображать равновесие фаз с помощью диаграммы, в которой на осях координат откладываются температура T и объем V , то состояния, в которых имеются одновременно две фазы, будут заполнять целую область плоскости, а не только одну кривую.

Точки в областях I и II по обе стороны заштрихованной области соответствуют однородным состояниям 1 и 2-ой фаз.

Заштрихованная область изображает состояния, в которых обе фазы находятся в равновесии друг с другом: в какой-либо точке a находятся в равновесии фазы I и II с удельными объемами, определяемыми абсциссами точек 1 и 2, лежащих на горизонтальной прямой, проходящей через точку a .



Фазовые равновесия

Однокомпонентные системы. Двухфазные равновесия

Переход из одной фазы в другую *всегда* сопровождается выделением или поглощением некоторого количества тепла (так называемая *скрытая теплота перехода* или просто *теплота перехода*), которое расходуется или требуется на разрушение/восстановление межатомных связей в жидкостях или твердых телах. Согласно условиям равновесия, такой переход (*фазовый переход первого рода*) происходит, как отмечалось выше, *при постоянных давлении и температуре*.

Но при процессе, протекающем при постоянном давлении, количество поглощаемого телом тепла ΔQ равно изменению его энтальпии ΔH . Поэтому теплота перехода Q из состояния I в состояние II , отнесенная к одному молю, есть

$$Q = \Delta H_{II}(T_{ф.п}) - \Delta H_I(T_{ф.п}) = \Delta H_{ф.п} \neq 0.$$

Величина $\Delta H_{ф.п}$ считается *положительной*, если при переходе из первой фазы во вторую тепло *поглощается*, и *отрицательной*, если при этом переходе тепло *выделяется*.

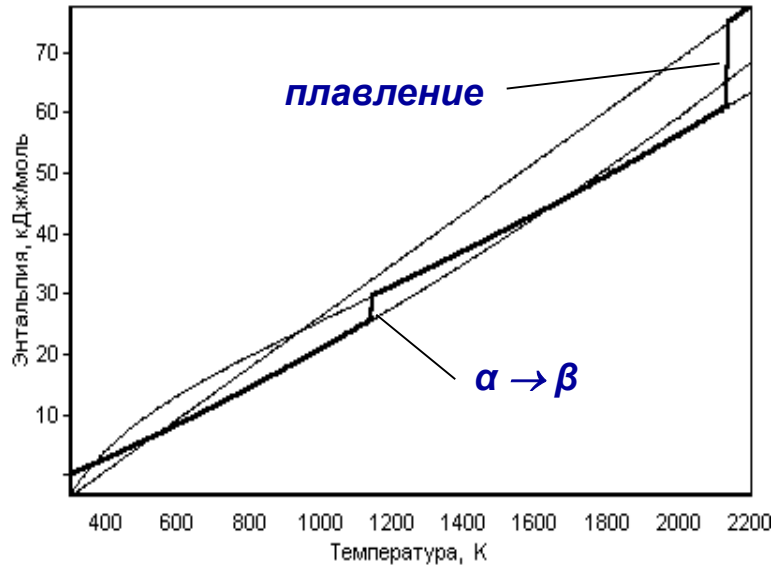
Поскольку фазовый переход первого рода процесс изотермический, то для изменения энтропии во время этого процесса можем сразу записать:

$$\Delta S_{ф.п.} = \Delta H_{ф.п.}/T_{ф.п.} \neq 0.$$

Т.е., энтропия фазового перехода первого рода также *отлична от нуля принципиально*.

Фазовые равновесия

Однокомпонентные системы. Двухфазные равновесия



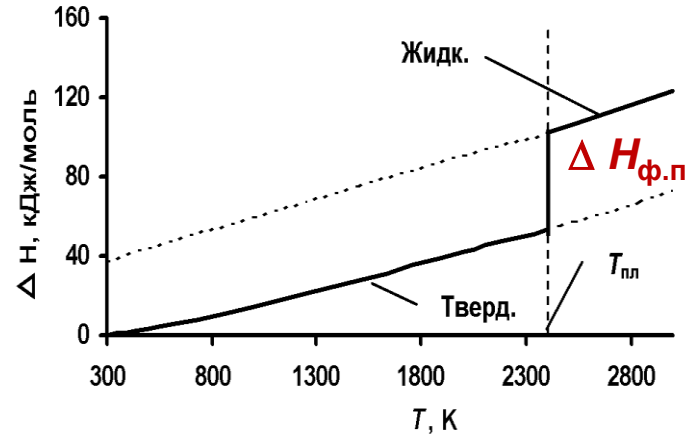
Температурная зависимость энтальпии Zr

При нагреве теплота перехода

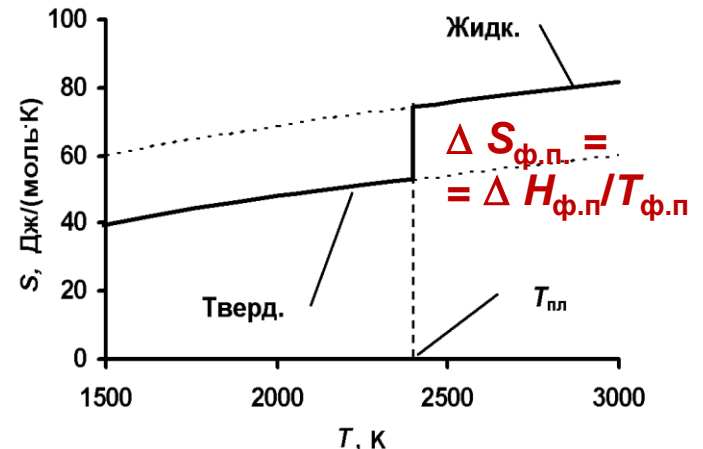
$$\Delta H_{(I-II)} = T \cdot (S_{II} - S_I)$$

всегда отлична от нуля и положительна.

Таким образом, если тело переходит из одной фазы в другую при повышении температуры, то при этом тепло поглощается.



Зависимость молярной энтальпии твердого и жидкого бора от температуры



Температурная зависимость энтропии бора

Фазовые равновесия

Давления паров. Тройная точка

Условие равновесия *конденсированная фаза – пар*, считая пар идеальным газом:

$$\Delta G_{T_{\text{cond}}}^{\circ} = \Delta G_{T_{\text{gas}}} = \Delta G_{T_{\text{gas}}}^{\circ} + RT \ln(p / p^{\circ}).$$

Равновесное давление пара, т.е. давление *насыщенного пара* над конденсированной (жидкой или твердой) фазой при произвольной температуре:

$$\ln(p) = (\Delta G_{T_{\text{cond}}}^{\circ} - \Delta G_{T_{\text{gas}}}^{\circ}) / RT + \ln(p^{\circ}).$$

Аналогично условиям равновесия двух фаз, равновесие трех фаз одного и того же вещества определяется равенствами

$$T_I = T_{II} = T_{III}, \quad p_I = p_{II} = p_{III}, \quad \mu_I = \mu_{II} = \mu_{III}.$$

Если обозначить снова общие значения давления и температуры трех фаз посредством p и T , то мы получим условия

$$\mu_I(p, T) = \mu_{II}(p, T) = \mu_{III}(p, T).$$

Это – два уравнения с двумя неизвестными p и T . Они имеют в качестве решения *единственную пару* значений p и T , графическим изображением которой в координатах p - T будет точка.

Состояния, в которых одновременно существуют в равновесии три фазы – это так называемые **тройные точки**.

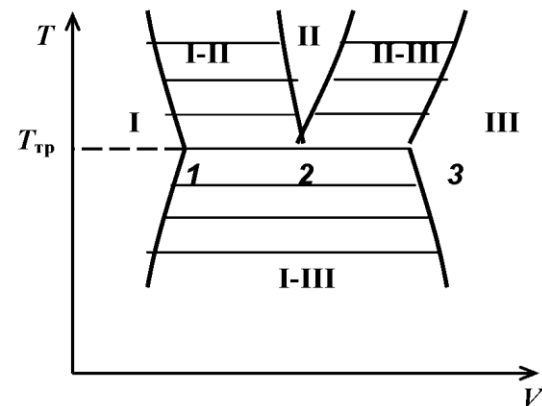
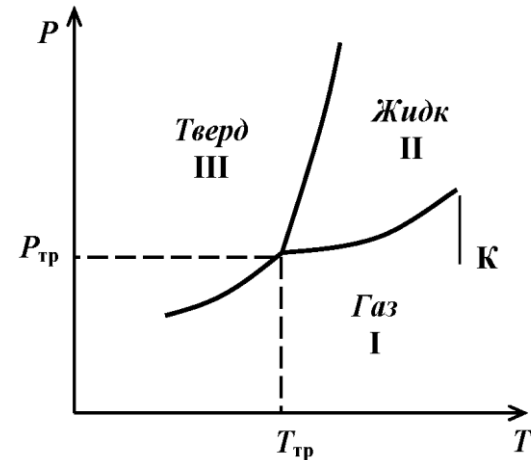
Фазовые равновесия

Давления паров. Тройная точка

Тройная точка на диаграмме в координатах p - T изображается изолированными точками, являющимися точками пересечения кривых равновесия каждой двух из трех фаз.

Области I , II , III здесь – области существования трех разных однородных индивидуальных фаз. Равновесие более чем трех фаз одного и того же вещества, очевидно, невозможно. Формально математически это следует из того, что тогда уравнений связи между неизвестными становится больше числа неизвестных.

На диаграмме в координатах T - V заштрихованные области – области попарного равновесия фаз; удельные объемы трех фаз, находящихся в равновесии в тройной точке, определяются абсциссами точек 1 , 2 , 3 .



Фазовые равновесия

Давления паров. Тройная точка

Условие равновесия *конденсированная фаза – пар*, считая пар идеальным газом:

$$\Delta G_{T_{\text{cond}}}^{\circ} = \Delta G_{T_{\text{gas}}} = \Delta G_{T_{\text{gas}}}^{\circ} + RT \ln(p / p^{\circ}).$$

Равновесное давление пара, т.е. давление *насыщенного пара* над конденсированной (жидкой или твердой) фазой при произвольной температуре:

$$\ln(p) = (\Delta G_{T_{\text{cond}}}^{\circ} - \Delta G_{T_{\text{gas}}}^{\circ}) / RT + \ln(p^{\circ}).$$

Аналогично условиям равновесия двух фаз, равновесие трех фаз одного и того же вещества определяется равенствами

$$T_I = T_{II} = T_{III}, \quad p_I = p_{II} = p_{III}, \quad \mu_I = \mu_{II} = \mu_{III}.$$

Если обозначить снова общие значения давления и температуры трех фаз посредством p и T , то мы получим условия

$$\mu_I(p, T) = \mu_{II}(p, T) = \mu_{III}(p, T).$$

Это – два уравнения с двумя неизвестными p и T . Они имеют в качестве решения *единственную пару* значений p и T , графическим изображением которой в координатах p - T будет точка.

Состояния, в которых одновременно существуют в равновесии три фазы – это так называемые **тройные точки**.

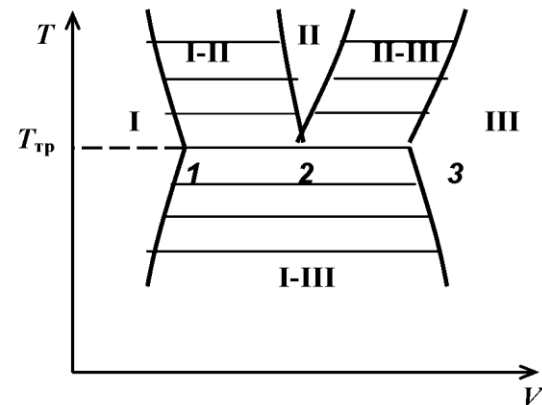
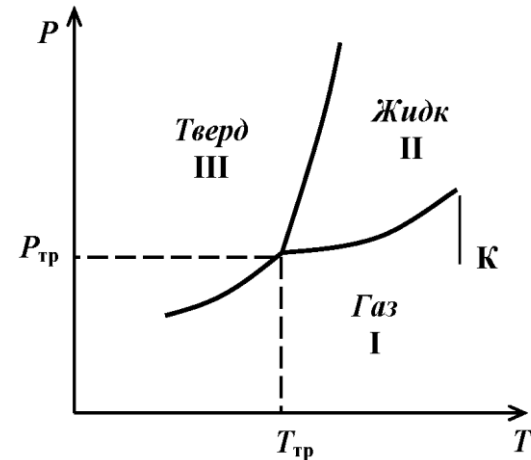
Фазовые равновесия

Давления паров. Тройная точка

Тройная точка на диаграмме в координатах p - T изображается изолированными точками, являющимися точками пересечения кривых равновесия каждой двух из трех фаз.

Области I , II , III здесь – области существования трех разных однородных индивидуальных фаз. Равновесие более чем трех фаз одного и того же вещества, очевидно, невозможно. Формально математически это следует из того, что тогда уравнений связи между неизвестными становится больше числа неизвестных.

На диаграмме в координатах T - V заштрихованные области – области попарного равновесия фаз; удельные объемы трех фаз, находящихся в равновесии в тройной точке, определяются абсциссами точек 1 , 2 , 3 .



Фазовые равновесия

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса

Энтальпия и энтропия конденсированных веществ слабо зависят от давления, что означает и слабую зависимость от давления температур плавления и полиморфных превращений в твердых телах. Но такая зависимость все же существует, и связана она, как и для газов, с изменением объема конденсированного тела во время фазового перехода.

Продифференцируем по температуре обе стороны условия равновесия двух фаз, записанного в виде

$$\Delta G_I(p, T) = \Delta G_{II}(p, T) .$$

При этом учтем, что давление p не независимая переменная, а функция температуры, определяемая этим самым уравнением.

$$\left(\frac{\partial \Delta G_I}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial \Delta G_I}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial \Delta G_{II}}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial \Delta G_{II}}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT} .$$

Поскольку из выражения для полного дифференциала $dG = Vdp - SdT$ следует, что:

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

где S и V – молярные энтропия и объем, получаем:
$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_I - S_{II}}{V_I - V_{II}} .$$

Фазовые равновесия

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса

Разность $S_I - S_{II}$ можно выразить через реально измеряемую величину – теплоту перехода из одной фазы в другую. Подставляя $\Delta H_{\text{ф.п.}} = T \cdot (S_{II} - S_I)$, находим так называемую **формулу Клапейрона – Клаузиуса**:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(V_{II} - V_I)}{\Delta H_{\text{ф.п.}}} \quad \text{или} \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T(V_{II} - V_I)}.$$

Первая формула определяет изменение давления находящихся в равновесии фаз при изменении температуры, или, другими словами, изменение давления с температурой вдоль кривой равновесия фаз.

Вторая формула определяет изменение температуры перехода между двумя фазами (например, точки плавления или кипения) при изменении давления. Так как молекулярный объем газа всегда много больше объема жидкости, а при переходе жидкости в пар тепло поглощается, то, следовательно, температура кипения при увеличении давления всегда повышается ($dT/dp > 0$). Точка же плавления при увеличении давления повышается или понижается, смотря по тому, увеличивается или уменьшается объем при плавлении. Именно из-за изменения объема при фазовом переходе температура тройной точки не совпадает с температурой фазового перехода при нормальном давлении в 1 физическую атмосферу, которая обычно приводится в справочниках.

Фазовые равновесия

Правило фаз

Принято называть *числом независимых компонентов системы* число веществ, количества которых в состоянии полного равновесия могут быть заданы произвольно. Все термодинамические величины системы, состоящей из набора разнородных частиц, в полном равновесии дополнительно определяются, кроме значений температуры T и давления p , также числами частиц N_i независимых компонент.

Число независимых компонентов может не совпадать с полным числом различных индивидуальных веществ в системе, если между этими веществами может происходить химическая реакция или осуществляется фазовый переход. Физико-химический процесс именно и устанавливает связь между компонентами, т.е. делает их **не независимыми**. *Число уравнений связи в системе как раз и равно числу химических реакций*, в которые следует включать и фазовые переходы.

Пусть число независимых компонентов в системе будет n . Каждая фаза, для выполнения условий равновесия, содержит в обязательном порядке все вещества. Следовательно, каждая фаза характеризуется давлением, температурой и n химическими потенциалами.

Фазовые равновесия

Правило фаз

Если число r сосуществующих фаз меньше, чем $n + 2$, то в уравнениях (*) $n+2-r$ переменных могут иметь произвольные значения. Другими словами, можно произвольно менять любые $n + 2 - r$ переменных, не нарушая равновесия. При этом, конечно, остальные переменные меняются совершенно определенным образом.

Число переменных, которые могут быть произвольно изменены без нарушения равновесия, называется числом *термодинамических степеней свободы* системы.

Если обозначить его буквой f , то правило фаз можно написать в виде

$$f = n - r + 2,$$

где f не может быть, конечно, меньше нуля.

Если число фаз равно своему максимальному значению $n+2$, то $f = 0$. Т.е. в уравнениях (*) все переменные определены, и ни одной из них нельзя изменить без того, чтобы не нарушилось равновесие и не исчезла какая-нибудь из фаз.

Фазовые равновесия

Правило фаз

$$f = n - r + 2$$

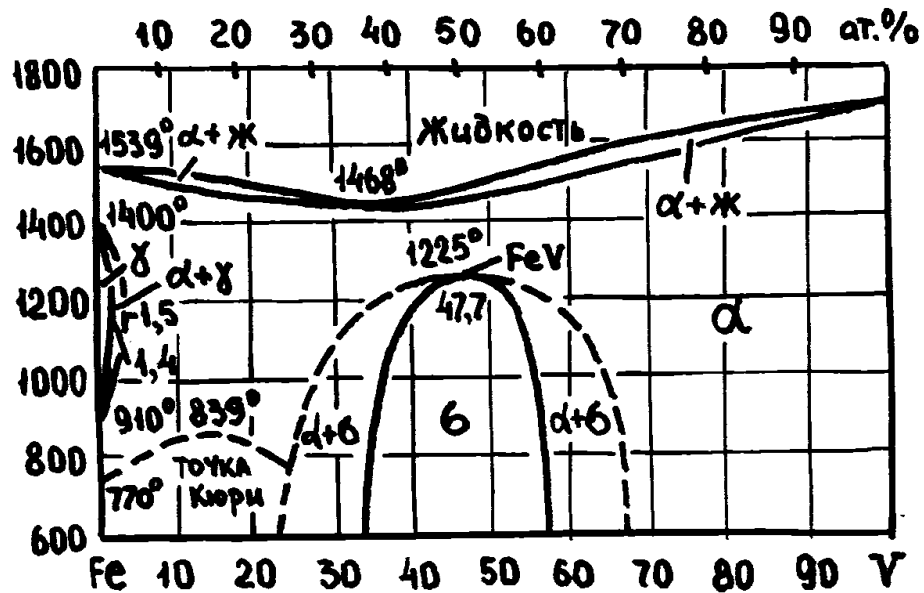


Диаграмма состояния системы Fe-V

Фазовые равновесия

Правило фаз

$$f = n - r + 2$$

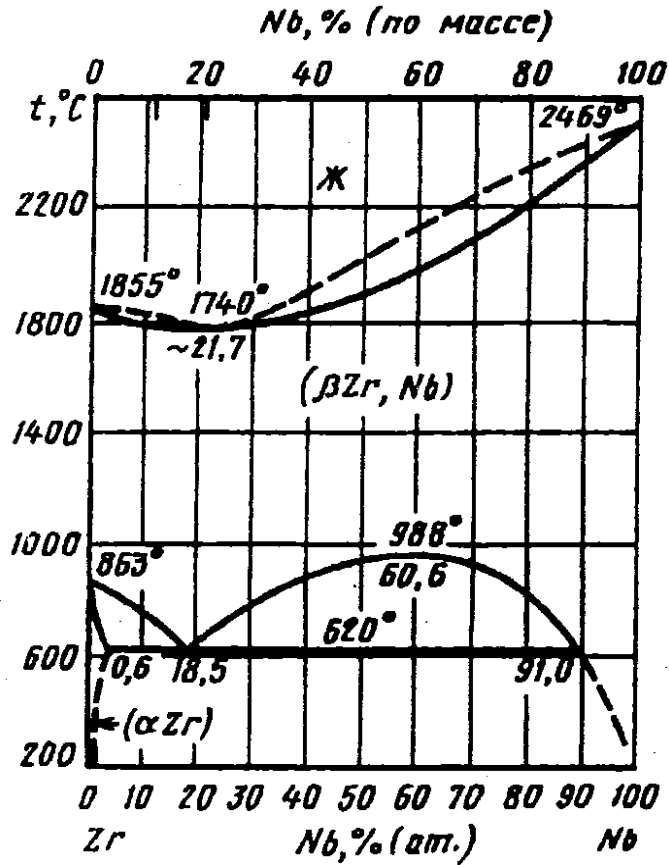


Диаграмма состояния системы Zr-Nb

Термодинамика растворов

Общие понятия о растворах

Растворы – гомогенные (однофазные) смеси нескольких веществ без сильного (химического) взаимодействия между ними.

Если одного из веществ в смеси значительно больше, чем других, то говорят о растворе остальных веществ в этом преобладающем веществе – *растворителе*.

Для растворов твердых веществ (твердых растворов), особенно в материаловедении и металлургии, растворитель носит название *матрицы*. Все остальные вещества, кроме основного – растворителя или матрицы – называются *примесями*. Если вещество внесено в раствор специально, до определенного уровня и с целью изменить свойства матрицы, повлиять на свойства раствора, то такое вещество называют *легирующей примесью* или *лигатурой*.

В газах и жидкостях образующие их атомы или молекулы подвижны и не имеют четкого (во времени) местоположения. Их механические смеси носят единственное название – *растворы*. Это определение справедливо и для *аморфных* веществ.

Для твердых веществ, имеющих кристаллическую структуру, т.е. постоянное во времени пространственное расположение атомов, понятие раствора – в данном случае твердого раствора – усложняется.

Термодинамика растворов

Общие понятия о растворах. Твердые растворы

- Простейший вариант *твердого раствора* – когда все компоненты раствора являются твердыми веществами и имеют одинаковую сингонию, причем параметры решеток всех веществ близки друг к другу. При образовании раствора из таких компонентов атомы растворяемого вещества располагаются в узлах решетки основного, т.е. *замещают* позиции атомов матрицы. Такие твердые растворы называются *твердыми растворами замещения*.
- Если вещество, входящее в твердый раствор, имеет *значительно меньший* размер атомов по сравнению с атомами основного компонента-растворителя, то его атомы могут располагаться *между узлами* решетки, *внедряться* между ними. Такие твердые растворы носят название *твердых растворов внедрения*.
- К классу растворов относят также *нестехиометрические химические соединения*. В узлах решетки кристаллов таких соединений *недостает атомов*, т.е. в некоторых узлах имеются *вакансии*. Этот вариант фаз переменного состава называют *твердыми растворами вычитания* по недостающим атомам. Твердый *раствор вычитания* потому и может называться раствором, ибо его можно формально представить как *раствор с замещением* атомов матрицы на *вакансии* – квазичастицы некоего виртуального вещества.

Термодинамика растворов

Общие понятия о растворах

Для численного описания концентраций в теоретических работах чаще всего используют **молярные или атомные доли** (x_i , *mole fraction*), определяемые из выражения:

$$x_i = \frac{m_i / M_i}{\Sigma(m_j / M_j)}$$

Здесь m_i – масса i -го компонента в растворе; M_i – молекулярная (атомная) масса этого вещества, и, следовательно, m_i/M_i – число молей i -го компонента в произвольном количестве раствора.

Очевидно, что $\Sigma x_i = 1$.

В практической работе с металлическими, солевыми, шлаковыми и другими металлургическими растворами для прикладных расчетов часто употребляются также следующие *единицы измерения концентраций*:

молярные или атомные проценты ($Y_{\text{мол.}\%}$, $Y_{\text{ат.}\%}$) $Y_{\text{мол.}\%}$, $Y_{\text{ат.}\%} = 100 \cdot x_i$.

Для отличия одних процентов от других в тексте после числа ставится в случае молярных процентов знак (мол), в случае атомных – (ат).

Массовые проценты ($y\%$):

$$y\% = 100 \cdot m_i / \Sigma m_j .$$

Термодинамика растворов

Термодинамическое описание растворов

Молярные величины для *всего раствора* обозначаются заглавной буквой с нижним индексом “*m*”, например ΔH_m , S_m .

Отметим, что, поскольку *компоненты раствора из-за взаимного влияния есть вещества с новыми термодинамическими свойствами*, термодинамические функции раствора в общем случае не есть алгебраические суммы соответствующих функций для чистых компонентов. Поэтому для описания компонентов растворов как веществ в новом состоянии используют *парциальные молярные величины* – внутреннюю энергию, энтальпию, свободную энергию и т.п., относящиеся к одному молю *индивидуального вещества в растворе*.

Парциальные молярные величины для компонентов растворов обозначаются соответствующей заглавной буквой с чертой над ней, например $\Delta \bar{H}_i$, \bar{S}_i .

Парциальные величины – аналог молярных величин для чистых веществ, но характеризующие данное вещество в **конкретном растворе с конкретной концентрацией**. Т.е., они являются функциями не только пары простых термодинамических переменных, но и всех концентраций:

$$\Delta \bar{H}_i(T, P, x_1, \dots, x_i, \dots, x_n); \quad \bar{S}_i(T, P, x_1, \dots, x_i, \dots, x_n);$$

$$\Delta \bar{G}_i(T, P, x_1, \dots, x_i, \dots, x_n); \quad \bar{V}_i(T, P, x_1, \dots, x_i, \dots, x_n).$$

Термодинамика растворов

Термодинамическое описание растворов

Исходя из физического смысла *парциальных* молярных величин (характеристик *компонентов* раствора) и *молярных* величин (характеристик *всего* раствора):

$$V_m = \sum x_i \cdot \bar{V}_i, \quad \Delta H_m = \sum x_i \cdot \Delta \bar{H}_i, \quad S_m = \sum x_i \cdot \bar{S}_i, \quad \Delta G_m = \sum x_i \cdot \Delta \bar{G}_i.$$

Продифференцировав соотношения по концентрациям, получим:

$$\bar{V}_i = \frac{\partial V_m}{\partial x_i}, \quad \Delta \bar{H}_i = \frac{\partial \Delta H_m}{\partial x_i}, \quad \bar{S}_i = \frac{\partial S_m}{\partial x_i}, \quad \Delta \bar{G}_i = \frac{\partial \Delta G_m}{\partial x_i},$$

которые во многих работах используют в качестве *первичных* определений *парциальных* молярных величин. Часто термодинамические величины, относящиеся к *раствору*, называют *интегральными*.

Парциальные величины (энтальпия, энтропия, свободная энергия и т.п.) зависят от набора и концентраций индивидуальных веществ, образующих раствор.

Т.е. парциальные молярные величины должны являться функциями не только температуры и давления (как для чистых веществ), но и качественного и количественного состава раствора.

Термодинамика растворов

Термодинамическое описание растворов

Важно отметить, что для расчетов равновесий в системах, содержащих растворы, следует пользоваться условием равенства именно *парциальных молярных потенциалов Гиббса индивидуальных веществ* во всех K фазах системы:

$$\begin{aligned}\Delta\bar{G}_i(T, P, x_1, \dots, x_i, x_n)_I &= \Delta\bar{G}_i(T, P, x_1, \dots, x_i, x_n)_{II} = \\ &= \Delta\bar{G}_i(T, P, x_1, \dots, x_i, x_n)_{III} = \dots = \Delta\bar{G}_i(T, P, x_1, \dots, x_i, x_n)_K.\end{aligned}$$

Например, давление насыщенного пара i -го компонента раствора определяется из уравнения:

$$\Delta G_{i(gas)}^o(T) + RT \ln(p_i / p_i^o) = \Delta\bar{G}_{i(cond)}(T, x_1, \dots, x_i, \dots, x_n).$$

Для характеристики энергетических изменений в процессе образования раствора используют такие понятия, как термодинамические функции *смешения*, относящиеся как к одному молю *раствора* (интегральные величины), так и к каждому *компоненту* в отдельности (парциальные величины).

Парциальные молярные характеристики *смешения* вводятся по определению как *разница* между значением функции для *одного моля компонента в растворе* и соответствующим значением для *чистого компонента*:

$$\begin{aligned}\Delta\bar{V}_i^M &= \bar{V}_i - V_i^o; & \Delta\bar{S}_i^M &= \bar{S}_i - S_i^o; \\ \Delta\bar{H}_i^M &= \bar{H}_i - \Delta H_i^o; & \Delta\bar{G}_i^M &= \Delta\bar{G}_i - \Delta G_i^o.\end{aligned}$$

Термодинамика растворов

Термодинамическое описание растворов

Для веществ в состоянии *раствора* за начало отсчета термодинамических функций приняты их значения для чистых веществ:

$$\begin{aligned}\bar{V}_i &= V_i^o + \Delta\bar{V}_i^M; & \bar{S}_i &= S_i^o + \Delta\bar{S}_i^M; \\ \Delta\bar{H}_i &= \Delta H_i^o + \Delta\bar{H}_i^M; & \Delta\bar{G}_i &= \Delta G_i^o + \Delta\bar{G}_i^M.\end{aligned}$$

Или, по-другому, для веществ в растворах в качестве стандартного состояния выбрано их состояние в виде чистых веществ. Данный способ определения стандартного состояния для вещества в растворе называется *симметричным*: все компоненты раствора равноправны.

Интегральная молярная термодинамическая характеристика процесса *смешения* есть ее изменение при образовании одного моля раствора из чистых веществ, соответственно взятых в количествах x_i молей каждого:

$$\begin{aligned}\Delta V^M &= \sum x_i \cdot \bar{V}_i - \sum x_i \cdot V_i^o &= & V_m - \sum x_i \cdot V_i^o; \\ \Delta S^M &= \sum x_i \cdot \bar{S}_i - \sum x_i \cdot S_i^o &= & S_m - \sum x_i \cdot S_i^o; \\ \Delta H^M &= \sum x_i \cdot \Delta\bar{H}_i - \sum x_i \cdot \Delta H_i^o &= & \Delta H_m - \sum x_i \cdot \Delta H_i^o; \\ \Delta G^M &= \sum x_i \cdot \Delta\bar{G}_i - \sum x_i \cdot \Delta G_i^o &= & \Delta G_m - \sum x_i \cdot \Delta G_i^o\end{aligned}$$

Термодинамика растворов

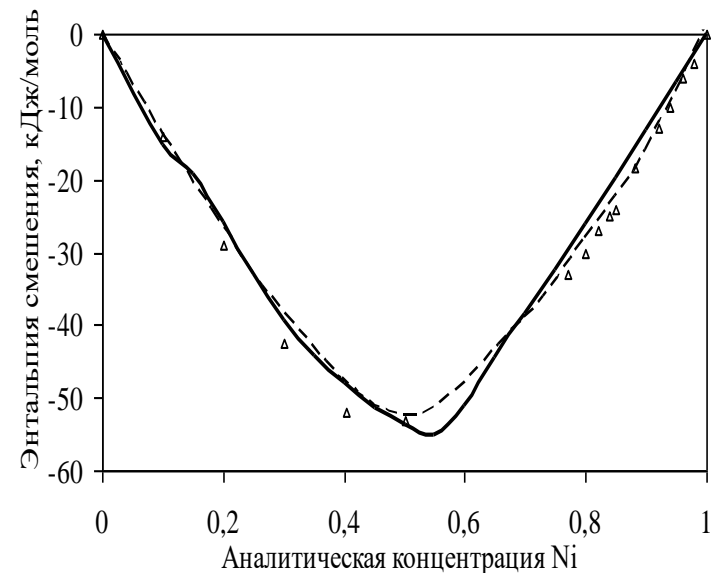
Термодинамическое описание растворов

Интегральная молярная энтальпия ΔH^M (*теплота смешения* или теплота образования одного грамм-моля раствора) – это тепло, которое выделяется (или поглощается) при образовании в сумме одного моля раствора из x_i молей чистых веществ и которое экспериментально легко определяется в калориметре.

Измерив теплоту смешения, легко рассчитать интегральную молярную энтропию ΔS^M и интегральную молярную свободную энергию смешения Гиббса ΔG^M .

Энергия смешения Гиббса ΔG^M есть работа, необходимая для образования одного моля раствора из x_i молей чистых веществ (за исключением работы расширения).

Если свободная энергия смешения *отрицательна*, то процесс образования раствора (сплава) самопроизволен; если *положительна* – то для получения сплава придется использовать специальные технологические приемы.



Энтальпия смешения Al-Ni

Термодинамика растворов

Термодинамическое описание растворов

Основные термодинамические соотношения для растворов

Молярные величины	
Парциальные (для i -го компонента)	Интегральные (для раствора в целом)
Абсолютные	
$\bar{S}_i = S_i^o + \Delta S_i^M ;$ $\bar{S}_i = \frac{\partial S_m}{\partial x_i} .$	$S_m = \sum x_i \bar{S}_i = \sum x_i S_i^o + \sum x_i \Delta S_i^M ;$ $S_m = \sum x_i S_i^o + \Delta S^M .$
Смещения	
$\Delta S_i^M = \bar{S}_i - S_i^o$	$\Delta S^M = \sum x_i \Delta S_i^M ;$ $\Delta S^M = S_m - \sum x_i S_i^o$

Термодинамика растворов

Совершенные растворы

Химические потенциалы веществ в смеси зависят от давления p , температуры T и концентраций компонентов x_i : $\mu_i(p, T, x_i)$.

Рассмотрим явление зависимости термодинамических величин от концентрации. Для идеальных газов, где нет взаимодействия между молекулами, парциальный потенциал Гиббса любого вещества равен его значению для чистого компонента:

$$\Delta \bar{G}_i(T)_{gas} = \Delta G_i(T)_{gas} = \Delta G_i^o(T)_{gas} + RT \ln(p_i / p^o)$$

В смеси (растворе) газов, при *стандартном общем* давлении, мольная доля x_i равна p_i/p^o . Тогда

$$\Delta \bar{G}_i(T)_{gas} = \Delta G_i^o(T)_{gas} + RT \ln(x_i).$$

Рассмотрим идеализированный конденсированный раствор, в котором смешиваются *практически идентичные* вещества **A** и **B**, обладающие свойствами:

- одинаковы силовые характеристики взаимодействия как одноименных молекул между собой ($E_{AA} = E_{BB}$), так и разнородных молекул ($E_{AA} = E_{BB} = E_{AB}$). Это означает, что изменение при растворении связей типа *A-A* и *B-B* на связи *A-B* не вызывает поглощения или выделения энергии (тепла);
- размеры молекул одинаковы. Это означает, что замена молекул *A* на молекулы *B* не вызывает изменения объема;
- для твердых веществ одинаковы сингонии кристаллических решеток.

Термодинамика растворов

Совершенные растворы

Модель, описывающая растворы из совершенно схожих веществ – простейшая из всех возможных математических моделей растворов. В свое время она получила название *модели идеальных растворов*, а растворы называли *идеальными*.

Сегодня отдается предпочтение терминам “*модель совершенных растворов*” и “*совершенные растворы*”.

Описываемые идеализированные системы должны вести себя при смешивании компонентов как идеальные газы:

- не изменять энтальпию системы: $\Delta H^M = 0$;
- не изменять *суммарный* объем системы: $\Delta V^M = 0$.

Но энтропии каждого из индивидуальных веществ, а с ними и энтропия системы в целом изменятся: $\Delta S^M \neq 0$. За счет изменения энтропии произойдет и изменение значения термодинамических потенциалов всех веществ.

Следует ожидать, что для *совершенных растворов*, в том числе и для *конденсированных веществ*, зависимость парциального изобарно–изотермического потенциала от *концентрации* должна описываться полным аналогом формулы для смеси идеальных газов $\Delta \bar{G}_i(T)_{gas} = \Delta G_i^o(T)_{gas} + RT \ln(x_i)$.

Т.е., в *модели совершенных растворов термодинамические функции каждого вещества зависят только от его собственной концентрации*, и не зависят от концентраций других веществ.

Термодинамика растворов

Совершенные растворы

Энергия смешения при образовании *совершенного* раствора, определяемая как

$$\Delta G^M = -T\Delta S^M = RT \sum x_i \ln x_i,$$

есть величина **всегда отрицательная** (ибо $x_i < 1$ по определению).

Это означает, что *образование совершенного раствора происходит самопроизвольно*. При этом на концентрации компонентов совершенного раствора не накладывается никаких *дополнительных* ограничений – они могут принимать любые значения от нуля до единицы. В этом случае говорят, что в системе образуется *непрерывный ряд* растворов, или что в системе имеются *растворы с неограниченной растворимостью*.

Реальные растворы *с неограниченной растворимостью* ближе всего подходят под определение *совершенных*. На практике модель совершенных растворов в подавляющем большинстве случаев (при обычных температурах и давлениях, когда расстояния между молекулами велико) с хорошей степенью точности применима к смесям газов.

В то же время реальные растворы твердых веществ, даже твердые растворы замещения, редко адекватно описываются математической моделью совершенных растворов.

Термодинамика растворов

Бинарные системы с неограниченной растворимостью

Рассмотрим случай бинарной смеси, когда неограниченная растворимость наблюдается как в первой, так и во второй фазах. Изучать будем простейшую математическую модель, когда приближение совершенных растворов применимо к обеим фазам.

В бинарной смеси, *при равновесии* двух фаз – *двух растворов* – жидкого (*liquid*) и твердого (*Solid*) – имеем, в общем случае **шесть** неизвестных:

- **четыре** концентрации: x_A^{liq} , x_B^{liq} и x_A^s , x_B^s ;
- **одну** температуру T ;
- **одно** давление p .

Закон сохранения материи, частным случаем записи которого является условие нормировки концентраций, дает два уравнения связи равновесных концентраций:

$$x_A^{liq} + x_B^{liq} = 1, \quad x_A^s + x_B^s = 1.$$

Равенство химических потенциалов компонентов в разных фазах, дает еще два уравнения, записываемые через *парциальные молярные потенциалы Гиббса* при произвольной (неизвестной) температуре:

$$\Delta \bar{G}_A^s = \Delta \bar{G}_A^{liq}; \quad \Delta \bar{G}_B^s = \Delta \bar{G}_B^{liq}.$$

Термодинамика растворов

Бинарные системы с неограниченной растворимостью

В случае *совершенных растворов*, имеем еще два уравнения связи, теперь уже равновесных концентраций и температур:

$$\Delta G_A^{o-s}(T) + RT \ln(x_A^s) = \Delta G_A^{o-liq}(T) + RT \ln(x_A^{liq});$$

$$\Delta G_B^{o-s}(T) + RT \ln(x_B^s) = \Delta G_B^{o-liq}(T) + RT \ln(x_B^{liq}).$$

Перегруппировав члены в этих уравнениях, окончательно получим *два уравнения* относительно *трех неизвестных* величин: x_B^{liq} , x_B^s , T :

$$RT \ln(x_B^s) - RT \ln(x_B^{liq}) = \Delta G_B^{o-liq}(T) - \Delta G_B^{o-s}(T);$$

$$RT \ln(1 - x_B^s) - RT \ln(1 - x_B^{liq}) = \Delta G_A^{o-liq}(T) - \Delta G_A^{o-s}(T).$$

При допущении о независимости потенциалов от давления, геометрическим местом точек решения системы будут две линии:

- описывающая температурную зависимость концентрации в твердой фазе и называемая линией *солидуса*;
- описывающая температурную зависимость концентрации в жидкой фазе и называемая линией *ликвидуса*.

Термодинамика растворов

Бинарные системы с неограниченной растворимостью

Если задаваться составом жидкой или твердой фазы, и рассматривать систему относительно температуры как неизвестной величины, то она трансцендентна и может быть решена только численно. Обратная задача – нахождение неизвестных концентраций и *в совершенном растворе* при заданной температуре – имеет аналитическое решение.

Разницу потенциалов Гиббса $\Delta G^{o_{liq}} - \Delta G^{o_s}$ для двух фаз можно назвать свободной энергией плавления (*melting*) компонентов $\Delta G^{o_{melt}}(T)$ при произвольной температуре. В результате преобразований получим:

$$x_B^s(T) = x_B^{liq}(T) \cdot \exp\left(\frac{\Delta G_B^{o_{melt}}(T)}{RT}\right);$$
$$x_b^{liq}(T) = \frac{\exp\left(\frac{\Delta G_A^{o_{melt}}(T)}{RT}\right) - 1}{\exp\left(\frac{\Delta G_A^{o_{melt}}(T)}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\Delta G_B^{o_{melt}}(T)}{RT}\right)}.$$

Коэффициент распределения примеси в жидкой и твердой фазах:

$$\ln \frac{x_B^{liq}}{x_B^s} = \frac{\Delta G_B^{o_{melt}}(T)}{RT} = \ln k_r.$$

Термодинамика растворов

Бинарные системы с неограниченной растворимостью

В общем случае $k_r \neq 1$.

Равновесные концентрации одного и того же вещества в разных фазах **принципиально не равны** между собой. Даже в совершенных растворах. Данное свойство очень широко используется на практике для глубокой очистки веществ путем многократного повторения процессов *испарения – конденсации* (переход жидкость – пар) или *плавления – кристаллизации* (переход жидкость – твердое).

Процессы очистки, основанные на использовании неравномерного распределения веществ при фазовых переходах, без химических реакций, получили название *физических методов очистки*.

Термодинамика растворов

Диаграммы состояния. Эвтектика

Очевидно, что:

$$\Delta G_B^{o-melt}(T_B^{melt}) = 0, \quad x_B^s(T_B^{melt}) = x_B^{liq}(T_B^{melt}) = 1,$$
$$\Delta G_A^{o-melt}(T_A^{melt}) = 0, \quad x_B^s(T_A^{melt}) = x_B^{liq}(T_A^{melt}) = 0.$$

Т.е., область допустимых значений искомым температур сосуществования двух фаз – твердой и жидкой, для **совершенных растворов**, находится между температурами плавления T_A^{melt} и T_B^{melt} чистых компонентов. Если или твердый, или жидкий раствор, или оба являются **реальными растворами**, то температуры плавления и затвердевания раствора могут сильно отличаться от температур плавления чистых компонентов. Отклонения могут быть как в сторону уменьшения, так и увеличения – в зависимости от значений величин, характеризующих отклонения раствора от идеальности.

Для упрощения выкладок при математическом исследовании изменение потенциала Гиббса при плавлении при произвольной температуре T можно представить в виде

$$\Delta G^{o-melt}(T) = \Delta H^o(T^{melt}) - T \cdot \Delta S^o(T^{melt}).$$

Физически это означает пренебрежение зависимостью энтальпии и энтропии плавления от температуры, принимая их величины *равными значениям при температуре плавления компонентов в чистом состоянии*.

Термодинамика растворов

Диаграммы состояния. Эвтектика

При условии $T_B^{melt} > T_A^{melt}$, получим

$$\frac{\partial x_B^{liq}}{\partial T} > 0; \quad \frac{\partial^2 x_B^{liq}}{\partial T^2} > 0;$$
$$\frac{\partial x_B^s}{\partial T} > 0; \quad \frac{\partial^2 x_B^s}{\partial T^2} < 0.$$

Эти условия означают, что для систем, образующих совершенные растворы как в жидкой, так и в твердой фазе, функции концентраций в координатах T - x будут выходить из одной точки

$$x_B^s(T_A^{melt}) = x_B^{liq}(T_A^{melt}) = 0$$

и, монотонно возрастая, сходятся в точке

$$x_B^s(T_B^{melt}) = x_B^{liq}(T_B^{melt}) = 1.$$

Причем функция $x_B^{liq}(T)$ (называемой *линией ликвидуса*) будет вогнутой, функция $x_B^s(T)$ (*линия солидуса*) – выпуклой.

Т.е. кривые ликвидуса и солидуса будут выходить из одной общей точки, приходить в другую общую точку, и охватывать область сосуществования двух фаз, имеющей вид “сигары” или “рыбки”.

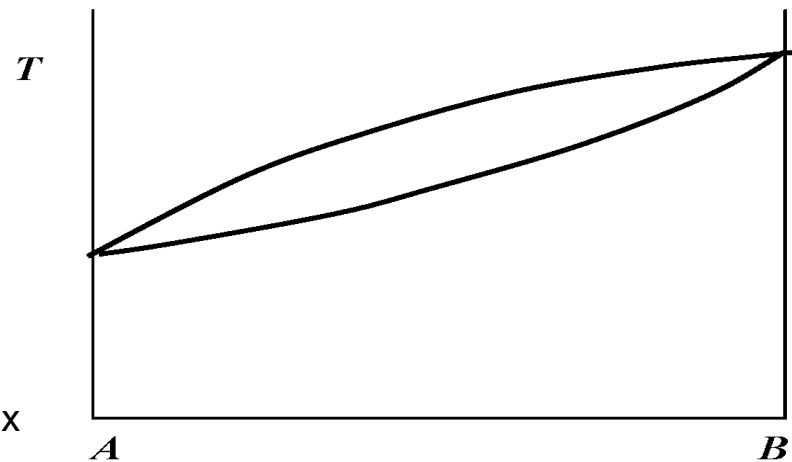
Термодинамика растворов

Диаграммы состояния. Эвтектика

В координатах x - T физический смысл линии ликвидуса (верхняя кривая) в том, что она показывает, при какой температуре при нагреве сплава произвольного состава все вещество перейдет в однофазное жидкое состояние – исчезнут последние кристаллы твердого раствора. Физический смысл линии солидуса (нижняя кривая) в том, что она показывает, при какой температуре при охлаждении сплава произвольного состава все вещество перейдет в однофазное твердое состояние – исчезнут последние капли жидкости. Между линиями солидуса и ликвидуса система (сплав) находится в состоянии двухфазного равновесия.

Для равновесия *жидкость–пар* может быть получена система уравнений, совершенно аналогичная рассмотренной и обладающая теми же свойствами, что и равновесия *твердое тело – жидкость*.

Двухфазное равновесие типа жидкость – твердое тело или жидкость – пар в случае совершенных растворов в обеих фазах (диаграмма состояния типа “сигара”)



Термодинамика растворов

Диаграммы состояния. Эвтектика

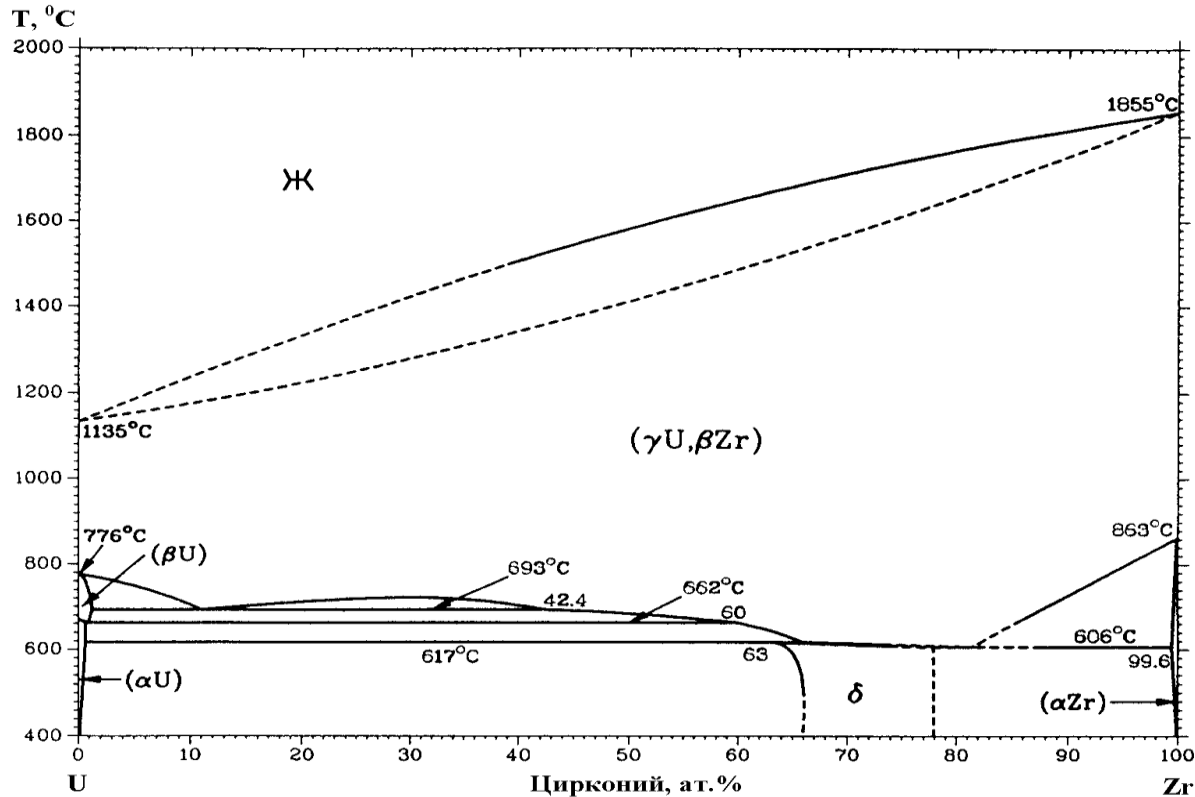


Диаграмма состояния $U-Zr$, верхняя часть которой представляет равновесие в двухфазной системе с неограниченной растворимостью в твердом и жидком состоянии. Нижняя часть диаграммы, связанная с полиморфными превращениями в твердом состоянии, более сложная.

Термодинамика растворов

Диаграммы состояния. Эвтектика

Пусть в системе возможно существование уже трех фаз: твердого A ; твердого B ; жидкого раствора $A - B$. Поскольку заранее принимается, что твердые фазы являются чистыми компонентами, то $x_A^s = x_B^s \equiv 1$. Т.е., в данной бинарной смеси имеем, при постоянном давлении, всего три неизвестных:

- две концентрации: x_A^{liq} , x_B^{liq} ;
- одну температуру: T ,

которые математически связываются через:

– нормировку равновесных концентраций: $x_A^{liq} + x_B^{liq} = 1$;

– один из трех возможных здесь типов фазового равновесия:

- 1) жидкий раствор – чистое твердое A (двухфазное равновесие);
- 2) жидкий раствор – чистое твердое B (двухфазное равновесие);
- 3) жидкий раствор – чистые твердые A и B (трехфазное равновесие).

Первое равновесие (*жидкость – твердое A* , ликвидус A) описывает температурную зависимость плавления (точнее, растворения) последних кристаллов вещества A при нагреве систем с избытком A : $\Delta \bar{G}_A^S(T) = \Delta G_A^{o-S}(T) = \Delta \bar{G}_A^{liq}(T) = \Delta G_A^{o-liq}(T) + RT \ln x_A^{liq}$

или

$$\ln x_A^{liq} = \frac{\Delta G_A^{o-S}(T) - \Delta G_A^{o-liq}(T)}{RT} = \frac{\Delta G_A^{o-melt}(T)}{RT}.$$

Термодинамика растворов

Диаграммы состояния. Эвтектика

Вторая линия ликвидуса (*жидкость – твердое B*) описывает температурную зависимость растворения последних кристаллов вещества *B* при нагреве систем с избытком *B*:

$$\Delta \bar{G}_B^S(T) = \Delta G_B^{o-S}(T) = \Delta \bar{G}_B^{liq}(T) = \Delta G_B^{o-liq}(T) + RT \ln x_B^{liq}$$

Или

$$\ln x_B^{liqII} = \frac{\Delta G_B^{o-S}(T) - \Delta G_B^{o-liq}(T)}{RT} = \frac{\Delta G_B^{o-melt}(T)}{RT}.$$

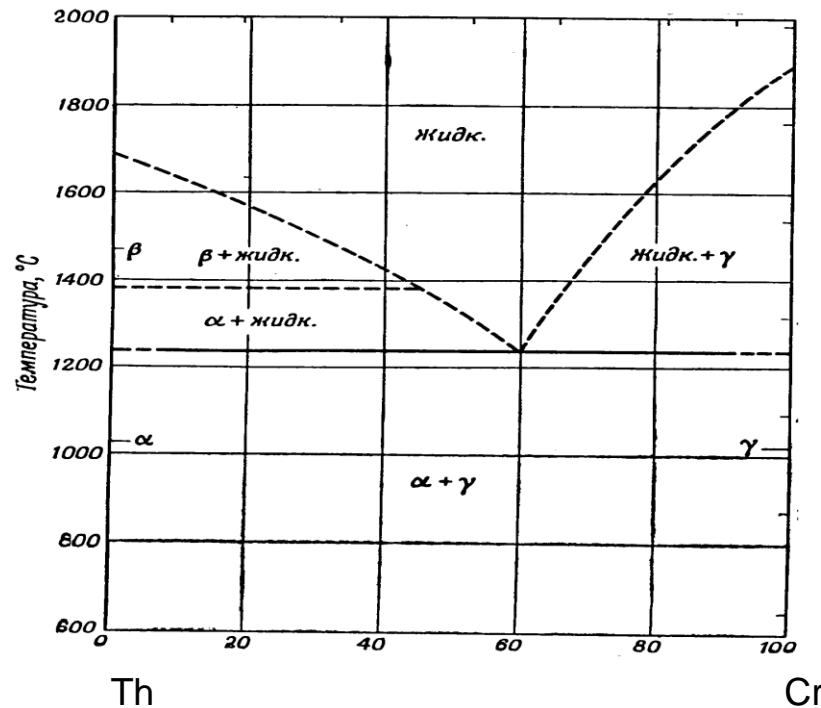
В координатах *x-T* линии ликвидусов выходят из точек плавления чистых компонентов и идут в сторону более низких температур. Они пересекаются в единственной общей точке *E*, в которой реализуется трехфазное равновесие *жидкость – твердые A и B одновременно*. Этому составу сплава соответствует минимальная температура плавления в данной системе, которая заведомо ниже температур плавления обоих чистых компонентов. Точка *E* называется **эвтектической точкой**, а состав сплава – *эвтектическим* (от греческого eutektik - легкоплавкий). Горизонталь, проведенная через эвтектическую точку, будет линией солидуса в данной системе.

Температура плавления эвтектики вычисляется из уравнения:

$$\exp\left(\frac{\Delta G_A^{o-melt}(T)}{RT}\right) + \exp\left(\frac{\Delta G_B^{o-melt}(T)}{RT}\right) = 1.$$

Термодинамика растворов

Диаграммы состояния. Эвтектика



Двухфазное равновесие жидкость – твердое эвтектического типа
на примере системы *Th–Cr*

Неидеальные конденсированные растворы

Термодинамическое описание неидеальных растворов

Исходя из общих положений термодинамики, для парциального молярного потенциала Гиббса i -того компонента неидеального раствора имеем в пренебрежении зависимостью термодинамических функций конденсированных веществ от давления:

$$\Delta \bar{G}_i(T, \mathbf{x}) = \Delta G_i^0(T) + \Delta \bar{G}_i^M(T, \mathbf{x})$$

где $\Delta \bar{G}_i^M(T, \mathbf{x})$ - некоторая, пока неизвестная функция от вектора концентраций \mathbf{x} всех компонентов раствора.

На практике вместо самой энергии смешения $\Delta \bar{G}_i^M(T, \mathbf{x})$ часто используют понятие *избыточной свободной энергии* $\Delta \bar{G}_i^{изб}(T, \mathbf{x})$ – той части энергии смешения реального раствора, на которую она превышает ее значения $RT \ln x_i$ для идеальных растворов:

или

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G}_i^M(T, \mathbf{x}) &= RT \ln x_i + \Delta \bar{G}_i^{изб}(T, \mathbf{x}) \\ \Delta \bar{G}_i^{изб}(T, \mathbf{x}) &= \Delta \bar{G}_i^M(T, \mathbf{x}) - RT \ln x_i \end{aligned}$$

Расписав свободные энергии через энтальпийные и энтропийные составляющие:

$$\Delta \bar{H}_i^{изб}(T, \mathbf{x}) - T \cdot \Delta \bar{S}_i^{изб}(T, \mathbf{x}) = \Delta \bar{H}_i^M(T, \mathbf{x}) - T \cdot [\Delta \bar{S}_i^M(T, \mathbf{x}) + R \ln x_i]$$

получаем, после перегруппировки членов, соотношения для избыточных парциальных энтальпии и энтропии:

$$\Delta \bar{H}_i^{изб}(T, \mathbf{x}) \equiv \Delta \bar{H}_i^M(T, \mathbf{x}); \quad \Delta \bar{S}_i^{изб}(T, \mathbf{x}) = \Delta \bar{S}_i^M(T, \mathbf{x}) + R \ln x_i$$

Неидеальные конденсированные растворы

Термодинамическое описание неидеальных растворов

$$\Delta \bar{G}_i(T, \mathbf{x}) = \Delta G_i^{\circ}(T) + RT \ln x_i + \Delta \bar{G}_i^{изб}(T, \mathbf{x})$$
$$\Delta \bar{G}_i(T, \mathbf{x}) = \Delta G_i^{\circ}(T) + RT \ln \left[\exp \left(\frac{\Delta \bar{G}_i^{изб}(T, \mathbf{x})}{RT} \right) \cdot x_i \right]$$

Это означает, с формальных позиций, что за стандартное состояние вещества в растворе выбрано его состояние как чистого вещества.

Введем обозначения:

$$\exp \left(\frac{\Delta \bar{G}_i^{изб}(T, \mathbf{x})}{RT} \right) = g_i(T, \mathbf{x}); \quad g_i \cdot x_i = a_i(T, \mathbf{x}),$$

и назовем величину $a_i(T, \mathbf{x})$ **термодинамической активностью**, или просто **активностью** компонента, а величину $g_i(T, \mathbf{x})$ – коэффициентом активности.

Тогда

$$\Delta \bar{G}_i(T, \mathbf{x}) = \Delta G_i^{\circ}(T) + RT \ln a_i = \Delta G_i^{\circ}(T) + RT \ln(\gamma_i \cdot x_i)$$

Это выражение совпадает по форме с записью для парциального молярного потенциала Гиббса идеального раствора, если в ней мольные доли заменить на активности. Поскольку по физическому смыслу парциальный молярный потенциал Гиббса есть не что иное, как химический потенциал, то можем записать:

$$\mu_i(T, \mathbf{x}) = \mu_i^{\circ}(T) + RT \ln a_i = \mu_i^{\circ}(T) + RT \ln(\gamma_i \cdot x_i).$$

Неидеальные конденсированные растворы

Термодинамическое описание неидеальных растворов

Новые термодинамические функции – *активности и коэффициенты активности*, введены Дж.Н.Льюисом в 1908г. С их помощью математическое изложение формальной теории растворов общего типа становится столь же простым в записи, как и в теории идеальных растворов.

Например, температурную зависимость давления насыщенного пара над идеальным раствором можно определить, приравнивая значения парциальных молярных потенциалов Гиббса вещества в конденсированном и газообразном состояниях:

$$\Delta \bar{G}_i^{(s)}(T, \mathbf{x}) = \Delta G_i^{o(s)}(T) + RT \ln x_i = \Delta \bar{G}_i^{(g)}(T, p_i) = \Delta G_i^{o(g)}(T) + RT \ln(p_i),$$

откуда, для случая идеальных как конденсированного, так и газового растворов:

$$\ln(p_i^{id}) = \frac{\Delta G_i^{o(s)}(T) - \Delta G_i^{o(g)}(T)}{RT} + \ln x_i \quad [атм]$$

Формальная температурная зависимость давления насыщенного пара над неидеальным раствором:

$$\ln(p_i^{real}) = \frac{\Delta G_i^{o(s)}(T) - \Delta G_i^{o(g)}(T)}{RT} + \ln a_i$$

но в нее входит **неизвестная величина** – активность a_i .

Неидеальные конденсированные растворы

Термодинамическое описание неидеальных растворов

Льюисом был предложен *метод экспериментального определения активностей*, основанный на измерении давления насыщенных паров над растворами. Действительно,

$$\frac{\Delta G_i^{o(s)}(T) - \Delta G_i^{o(g)}(T)}{RT} = \ln[p_i^{\circ}(T)]$$

определяет зависимость давления насыщенного пара компонента i над чистым веществом. Поэтому для давления насыщенного пара над реальным раствором:

$$\ln(p_i^{real}) = \ln p_i^{\circ} + \ln a_i,$$

откуда получаем рабочую формулу для расчета активности по двум сериям экспериментов – с чистым веществом и с раствором:

$$a_i(T, \mathbf{x}) = \frac{p_i^{real}(T, \mathbf{x})}{p_i^{\circ}(T)}$$

и, для коэффициента активности, соответственно, формулу:

$$g_i(T, \mathbf{x}) = a_i(T, \mathbf{x})/x_i.$$

Неидеальные конденсированные растворы

Термодинамическое описание неидеальных растворов

Уравнение Гиббса – Дюгема

Для термодинамических выражений с использованием активностей, вместо простого уравнения связи, имеющегося для концентраций $\sum x_i = 1$, и вытекающего из закона сохранения веществ, для активностей (или коэффициентов активностей), исходя из общей идеологии использования понятия активности, следует использовать более сложные соотношения. А именно, для прямой связи коэффициентов активностей и концентраций различных компонентов в термодинамике неидеальных растворов следует использовать уравнение, получаемое из определения потенциала Гиббса G для смесей.

Полный дифференциал dG в его естественных переменных T, p, n :

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i$$

где парциальный молярный потенциал Гиббса

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}$$

С другой стороны, поскольку потенциал Гиббса есть аддитивная функция по отношению к количеству веществ:

$$G = \sum n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} = \sum n_i \cdot \mu_i,$$

его полный дифференциал можно записать как $dG = \sum n_i d\mu_i + \sum \mu_i dn_i$.

Неидеальные конденсированные растворы

Термодинамическое описание неидеальных растворов

Уравнение Гиббса – Дюгема

В итоге получаем уравнение, называемое *уравнением Гиббса – Дюгема*:

$$SdT - Vdp + \sum n_i d\mu_i = 0.$$

Оно определяет связи между *количествами* веществ и изменениями химических потенциалов в изобарно-изотермических процессах (в которых dT и $dp = 0$):

$$\sum n_i d\mu_i = 0, \quad (*)$$

Поделив в (*) каждое слагаемое на Sn_i , получаем уравнение связи уже между *концентрациями* веществ и изменениями химических потенциалов в изобарно-изотермических процессах:

$$\sum x_i d\mu_i = 0. \quad (**)$$

Поделив теперь (**) на любое dx_j и переходя к частным производным, имеем:

$$\sum x_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \right)_{p,T} = 0.$$

Для бинарной смеси (6.1.14) запишется так:

$$x_1 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} \right)_{p,T} + x_2 \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \right)_{p,T} = 0$$

или, поскольку $x_1 = 1 - x_2$:

$$(1 - x_2) \cdot \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} \right)_{p,T} + x_2 \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \right)_{p,T} = 0.$$

Неидеальные конденсированные растворы

Термодинамическое описание неидеальных растворов

Уравнение Гиббса – Дюгема

После дифференцирования по концентрации второго компонента имеем:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2}\right)_{p,T} = RT \cdot \left[\left(\frac{\partial \ln[\gamma_1(T, \mathbf{x})]}{\partial x_2}\right)_{p,T} - \frac{1}{1-x_2} \right];$$

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}\right)_{p,T} = RT \cdot \left[\left(\frac{\partial \ln[\gamma_2(T, \mathbf{x})]}{\partial x_2}\right)_{p,T} + \frac{1}{x_2} \right].$$

Получим выражение, которое следует использовать в прикладных расчетах:

$$\begin{aligned} (1-x_2) \cdot \left[\left(\frac{\partial \ln[\gamma_1(T, \mathbf{x})]}{\partial x_2}\right)_{p,T} - \frac{1}{1-x_2} \right] + x_2 \cdot \left[\left(\frac{\partial \ln[\gamma_2(T, \mathbf{x})]}{\partial x_2}\right)_{p,T} + \frac{1}{x_2} \right] = \\ = (1-x_2) \cdot \left(\frac{\partial \ln[\gamma_1(T, x_1, x_2)]}{\partial x_2}\right)_{p,T} + x_2 \cdot \left(\frac{\partial \ln[\gamma_2(T, x_1, x_2)]}{\partial x_2}\right)_{p,T} = 0, \end{aligned}$$

или, оставляя как неизвестную только одну концентрацию:

$$(1-x_2) \cdot \left(\frac{\partial \ln[\gamma_1(T, x_2)]}{\partial x_2}\right)_{p,T} + x_2 \cdot \left(\frac{\partial \ln[\gamma_2(T, x_2)]}{\partial x_2}\right)_{p,T} = 0,$$

получаем уравнение связи между одной концентрацией и двумя коэффициентами активностей.

Неидеальные конденсированные растворы

Термодинамическое описание неидеальных растворов

На этом *возможности феноменологической термодинамики* по формальному математическому описанию равновесий в системах с реальными растворами исчерпываются – в ней нет рецептов для установления зависимости коэффициентов активности от температуры и концентраций. Для осуществления *прикладных расчетов* можно ограничиться поиском зависимости $\gamma(T, \mathbf{x})$ из эксперимента. Для теоретического установления вида зависимости коэффициента активности от концентраций и температуры необходимо использовать методы статистической физики с привлечением понятий об атомной структуре материи.

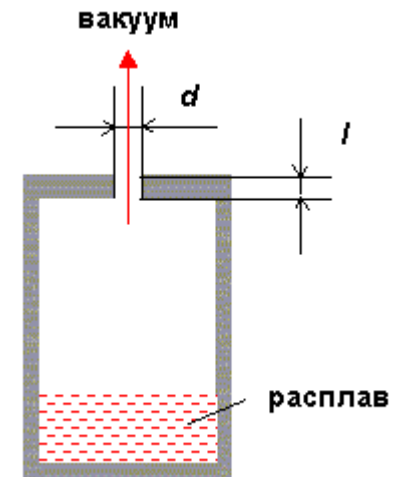
Неидеальные конденсированные растворы

Определение активности компонентов в расплавах металлов

Применительно к растворам металлов для экспериментального определения коэффициентов активности используются методы, основанные на испарении в вакууме.

При изучении равновесия жидкость-пар в области низких давлений наибольшее распространение получили

- лэнгмюровский метод испарения с открытой поверхностью;
- эффузионный метод Кнудсена;
- масс-спектральный анализ состава пара.



Удельная скорость испарения в молекулярном режиме может быть рассчитана по уравнению Лэнгмюра—Кнудсена:

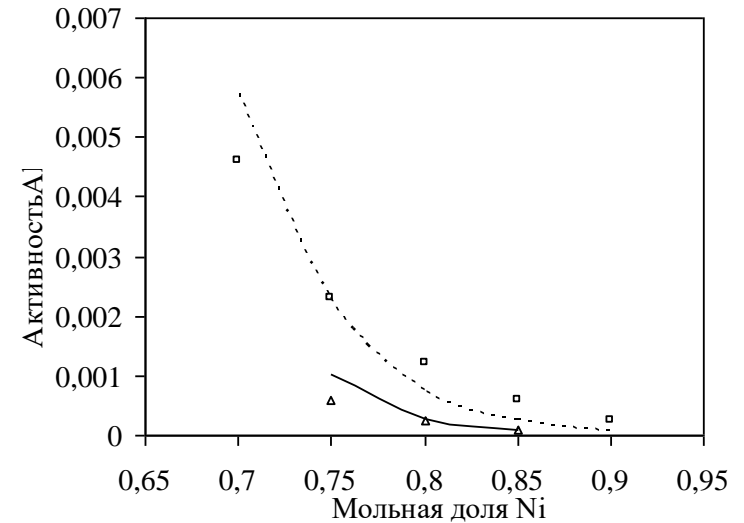
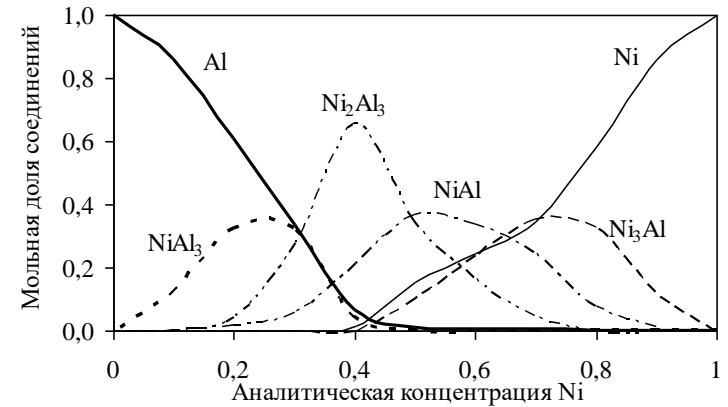
$$\Delta m_i / \Delta t = \gamma_i x_i a p_i^0 \sqrt{2\pi R M_i T},$$

где p^0 - давление насыщенного пара испаряющегося вещества; M - молярная масса вещества в парах; T - абсолютная температура и a - коэффициент испарения Лэнгмюра-Кнудсена.

Неидеальные конденсированные растворы

Активность в системе Al-Ni

Состав расплава Al-Ni при 2000 K



Активность алюминия в системе Al-Ni:

Δ – эксперимент [13]; — - наш расчет (1728 K);
□ – эксперимент [13]; - - - - наш расчет (1873 K)

Анализ существующих алгоритмов расчетов равновесий в сложных химических системах

На этапе математического термодинамического моделирования следует искать ответы на вопросы по нахождению условий, обеспечивающих, кроме полноты вскрытия, также и максимальность разделения. В общем случае для этого надо прежде всего иметь возможность рассчитывать равновесный состав в автоклавной системе с учетом большого количества газообразных и конденсированных веществ. Эта проблема достаточно сложна с математической точки зрения, но сегодня она принципиально решена. Имеется большое количество алгоритмов и программ, предназначенных для расчета равновесий в сложных многокомпонентных системах, основанных на использовании различных способов поиска состояния термодинамического равновесия:

- **минимума потенциала Гиббса,**
- **максимума энтропии всей системы,**
- **закона действующих масс.**

Несмотря на очевидную термодинамическую эквивалентность всех этих приемов, еще существует некоторая переоценка достоинств методов, связанных с поиском минимума потенциала Гиббса. Покажем математическую эквивалентность этих трех методов нахождения состояния химического равновесия.

Анализ существующих алгоритмов расчетов равновесий в сложных химических системах

Запишем выражение для энтропии системы, содержащей как газообразные (индекс g), так и чистые конденсированные (c) вещества:

$$S = S^g + S^c = \sum_{g=1}^{N_{gas}} n_g (S_g^o - R \ln p_g) + \sum_{c=1}^{N_{cond}} n_c S_c^o.$$

Для нахождения условий термодинамического равновесия необходимо искать локальный максимум энтропии, т.е. с учетом ограничений, вытекающих из законов сохранения. Ведь именно законы сохранения - энергетический и материальный баланс - создают в математической модели уравнения, собственно и описывающие конкретный процесс.

Системы, к которым относятся автоклавы, являются замкнутыми. В них при установлении равновесного состояния должна оставаться неизменной величина *внутренней энергии*:

$$\Delta U_{\text{полн}} = \sum_{g=1}^{N_{gas}} n_g \Delta U_g^o + \sum_{c=1}^{N_{cond}} n_c \Delta U_c^o.$$

Далее, в замкнутых системах должен соблюдаться *закон сохранения массы* $[E_j]$ для каждого из химических элементов.

Анализ существующих алгоритмов расчетов равновесий в сложных химических системах

Закон сохранения массы

Пусть N веществ состоят из N_e элементов. Тогда, если атомно-молекулярный состав описать атомной матрицей M_{N,N_e} , математические элементы m_{ij} которой показывают содержание j -того химического элемента в i -том веществе, имеем:

$$[El_j] = \sum_{g=1}^{N_{gas}} n_g m_{gj} + \sum_{c=1}^{N_{cond}} n_c m_{cj} \quad (j = 1, 2, \dots, N_e).$$

Примем также, что газовая фаза системы подчиняется уравнению состояния смеси идеальных газов (закону Менделеева-Клапейрона):

$$[El_j] = \sum_{g=1}^{N_{gas}} n_g m_{gj} + \sum_{c=1}^{N_{cond}} n_c m_{cj} \quad (j = 1, 2, \dots, N_e),$$

Составим вспомогательную функцию Лагранжа L , глобальный экстремум которой соответствует локальному максимуму энтропии:

$$L = \left[\sum_{g=1}^{N_{gas}} n_g (S_g^o - R \ln p_g) + \sum_{c=1}^{N_{cond}} n_c S_c^o \right] + \lambda_U [-\Delta U_{II} + \sum_{g=1}^{N_{gas}} n_g \Delta U_g^o + \sum_{c=1}^{N_{cond}} n_c \Delta U_c^o] + \\ + \lambda_{PV} [P_{\Sigma} \cdot V - RT \sum_{g=1}^{N_{gas}} n_g] + \sum [\lambda_j \cdot (-[El_j] + \sum_{g=1}^{N_{gas}} n_g m_{gj} + \sum_{c=1}^{N_{cond}} n_c m_{cj})]. \quad (1)$$

Анализ существующих алгоритмов расчетов равновесий в сложных химических системах

Функция L содержит следующие *неизвестные*:

- мольные концентрации
(или соответствующие им парциальные давления) n_g
 (p_g) ($g = 1, 2, \dots, N_g$);
- числа молей конденсированных веществ n_c ($c = 1, 2, \dots, N_c$);
- общее давление P_S ;
- температуру T ;
- удельный объем V ;
- внутреннюю энергию ΔU_n ;
- неопределенные множители Лагранжа: λ_j ($j = 1, 2, \dots, N_e$)
и λ_U, λ_{PV} .

Поиск глобального экстремума функции L как функции нескольких переменных следует осуществлять, дифференцируя (1) по всем неизвестным, в том числе и по искусственно введенным множителям Лагранжа. Выполнив дифференцирование по общему давлению и температуре, получим явные соотношения: $\lambda_{PV} = 0, \lambda_U = - (1/T)$.

Анализ существующих алгоритмов расчетов равновесий в сложных химических системах

Выразив давления через числа молей, и оставляя в (1) члены, зависящие только от n_i , запишем

$$\frac{\partial L}{\partial n_g} = \frac{\partial}{\partial n_g} \left[\left(S_g^o - R \ln \frac{RTn_g}{V} \right) n_g \right] + \frac{\partial}{\partial n_g} (\lambda_U \Delta U_i^o n_g) + \frac{\partial}{\partial n_g} \sum_{j=1}^{Ne} (\lambda_j n_g m_{ji}) = 0$$

Выполнив дифференцирование по числам молей n_g всех газообразных компонентов, имеем:

$$\frac{\partial L}{\partial n_g} = \left[\left(S_g^o - R \ln \frac{RTn_g}{V} - R \right) \right] - \frac{\Delta U_g^o}{T} + \sum_{j=1}^{Ne} (\lambda_j m_{gj}) = 0$$

Проведя необходимые подстановки и алгебраические преобразования, получим:

$$\left(S_g^o - \frac{\Delta H_g^o}{T} \right) - R \ln p_g + \sum_{j=1}^{Ne} (\lambda_j m_{gj}) = 0 \quad (g = 1, 2, \dots, N_g) \quad (2)$$

Аналогично, выполнив дифференцирование по числам молей n_c всех конденсированных компонентов, имеем :

$$\left(S_c^o - \frac{\Delta U_c^o}{T} \right) + \sum_{j=1}^{Ne} (\lambda_j m_{cj}) = 0 \quad (c = 1, 2, \dots, N_c) \quad (3)$$

Анализ существующих алгоритмов расчетов равновесий в сложных химических системах

Система (2) и (3) содержит $N = N_g + N_c$ уравнений, $N_g + N_e$ ($\leq N$) неизвестных. Поскольку в нее входят комбинации

$$\left(S_g^o - \frac{\Delta H_g^o}{T}\right) = \frac{-\Delta G_g^o}{T}, \quad \left(S_c^o - \frac{\Delta U_c^o}{T}\right) = \frac{-\Delta F_c^o}{T}$$

являющиеся приведенными потенциалами и учитывающие внутреннюю энергию внутримолекулярного взаимодействия, она является той частью математической модели, которая качественно описывает химическое равновесие в произвольной системе, а не конкретный объект.

Форма записи системы (2) и (3) соответствует условию поиска максимума энтропии или приведенного потенциала. Если все уравнения этой системы умножить на “ $-T$ ”, то она будет соответствовать поиску минимума потенциала Гиббса.

Для получения описания химического равновесия в форме закона действующих масс, исключим из (2), (3) искусственно введенные в количестве N_e штук неизвестные - множители Лагранжа λ_j .

Анализ существующих алгоритмов расчетов равновесий в сложных химических системах

Объединим уравнения (2), (3) и перейдем к матричной форме записи уравнений, как наиболее удобной для использования при компьютерных расчетах:

$$\left| -\frac{\lambda}{R} \right|_{1,Ne} * \left| \tilde{M} \right|_{N,Ne}, \frac{\left| \ln p \right|_{Ng,1}}{\left| \theta \right|_{Nc,1}} \Big|_{N,Ne+1} = \left| -\frac{\Delta G}{RT} \right|_{N,1} \quad (4)$$

Определим независимые компоненты Гиббса, или, в современной терминологии, базис системы. Для этого выберем в атомной матрице системы M произвольный невырожденный квадратный блок B по условию $\det|B| \neq 0$ и поместим его линейными перестановками в первые строки прямой матрицы $M = \begin{vmatrix} B \\ D \end{vmatrix}$ или, что то же, в первые столбцы транспонированной $\tilde{M} = \begin{vmatrix} \tilde{B} \\ \tilde{D} \end{vmatrix}$

Любой из таких блоков B в количестве $N_e! \cdot N_e!$ будет описывать гиббсовские компоненты. Перепишем (4) с учетом предложенного разбиения матрицы \tilde{M} :

$$\left| -\frac{\lambda}{R} \right|_{1,Ne} * \left| \tilde{B}_{Ne,Ne} \mid \tilde{D}_{Ne,N_R} \right|_{N,Ne}, \frac{\left| \ln p \right|_{Ng,1}}{\left| \theta \right|_{Nc,1}} \Big|_{N,Ne+1} = \left| -\frac{\Delta G}{RT} \right|_{N,1}$$

и рассмотрим ее часть из первых N_e уравнений.

Анализ существующих алгоритмов расчетов равновесий в сложных химических системах

$$\left\| \left\| -\frac{\lambda}{R} \right\|_{1,Ne} * \left\| \tilde{\mathbf{B}} \right\|_{Ne,Ne} \right\|_{Ne,1} = \left\| -\frac{\Delta \mathbf{G}}{RT} - \ln \mathbf{p} \right\|_{Ne,1} \quad (5)$$

Очевидно, что она является самостоятельной системой N_e линейных уравнений относительно N_e неизвестных множителей Лагранжа. Запишем ее решение с использованием обратной матрицы:

$$\left\| -\frac{\lambda}{R} \right\|_{1,Ne} = \left\| -\frac{\Delta \mathbf{G}}{RT} - \ln \mathbf{p} \right\|_{Ne,1} * \left\| \tilde{\mathbf{B}} \right\|_{Ne,Ne}^{-1} \quad (6)$$

Подставляя (6) в оставшуюся часть системы (5), получаем $N - N_e$ уравнений для расчета остальных неизвестных, а именно равновесных парциальных давлений p_i (в векторной записи \mathbf{p}):

$$\left\| \left\| -\frac{\Delta \mathbf{G}}{RT} - \ln \mathbf{p} \right\|_{Ne,1} * \left\| \tilde{\mathbf{B}} \right\|_{Ne,Ne}^{-1} * \left\| \tilde{\mathbf{D}} \right\|_{Ne,N-Ne}, \frac{\left\| \ln \mathbf{p} \right\|_{Ng-Ne,1}}{\left\| \mathbf{0} \right\|_{Nc,1}} \right\|_{N-Ne,1} = \left\| -\frac{\Delta \mathbf{G}}{RT} \right\|_{N-Ne,1}$$

Перегруппировав члены

$$\left\| \left\| \ln \mathbf{p} \right\|_{Ne,1} * \left\| \tilde{\mathbf{B}} \right\|_{Ne,Ne}^{-1}, \left\| \tilde{\mathbf{D}} \right\|_{Ne,N-Ne} \right\|, \frac{\left\| \ln \mathbf{p} \right\|_{Ng-Ne,1}}{\left\| \mathbf{0} \right\|_{Nc,1}} \right\|_{N-Ne,1} = \left\| \frac{\Delta \mathbf{G}}{RT} \right\|_{N-Ne,1} - \left\| \frac{\Delta \mathbf{G}}{RT} \right\|_{Ne,1} * \left\| \tilde{\mathbf{B}} \right\|_{Ne,Ne}^{-1}, \left\| \tilde{\mathbf{D}} \right\|_{Ne,N-Ne} \right\|$$

получаем **уравнения закона действующих масс в матричной форме** его записи.

Анализ существующих алгоритмов расчетов равновесий в сложных химических системах

Обсуждаемые уравнения описывают некоторую систему формальных независимых химических реакций. В них стехиометрические коэффициенты у базисных (гиббсовских) компонентов с номерами от 1 до N_e являются элементами матрицы $\left\| \left\| \tilde{\mathbf{B}} \right\|_{N_e, N_e}^{-1}, \left\| \tilde{\mathbf{D}} \right\|_{N_e, N - N_e} \right\|$.

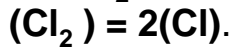
У негиббсовских компонентов (с номерами от $N_e + 1$ до N) стехиометрические коэффициенты приняты равными единицам (+1). Т.е. эти формальные реакции описывают процесс, в котором негиббсовские компоненты получаются из компонентов базиса. Неявно подразумевается, что конденсированные вещества в базис не входят.

Единственным преимуществом использования закона действующих масс является меньшее (на число неопределенных множителей Лагранжа, т.е. на число химических элементов в исследуемой системе), чем в других методах число уравнений. Однако это преимущество имеет принципиальное значение при “ручных” расчетах, при учете небольшого числа компонентов. Очевидно, что человеку есть разница решать систему из, например, 12 или 2 уравнений. При машинном счете разница в решении систем из 1000 или 990 уравнений практически незаметна.

Анализ существующих алгоритмов расчетов равновесий в сложных химических системах

Химические транспортные реакции

Система линейно независимых
химических и алгебраических уравнений:



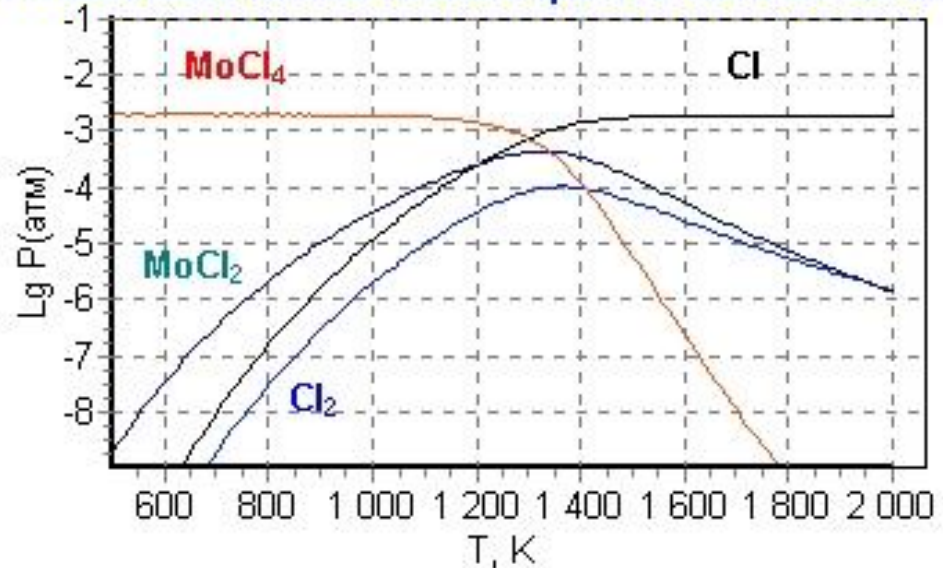
$$\ln P_{\text{MoCl}_4} = 4 \ln P_{\text{Cl}} - 52,7 + 117000/T$$

$$\ln P_{\text{MoCl}_2} = 2 \ln P_{\text{Cl}} - 18,2 + 39100/T$$

$$\ln P_{\text{Cl}_2} = 2 \ln P_{\text{Cl}} - 12,9 + 29180/T$$

$$P_0 = P_{\text{MoCl}_4} + P_{\text{MoCl}_2} + P_{\text{Cl}_2} + P_{\text{Cl}}$$

Равновесный состав газовой фазы в системе Mo-Cl



Формирование системы уравнений независимых химических реакций при расчете равновесного состава гетерогенных систем.

Одним из практических преимуществ методов расчета равновесного состава в химических системах путем поиска максимума энтропии или минимума термодинамического потенциала считается то, что в качестве исходных данных здесь требуется **теоретический минимум информации**, а именно:

- описание в виде **химических формул** всех индивидуальных химических веществ, которые нужно учесть в расчете;
- **термохимические свойства** этих веществ в виде коэффициентов полиномов, описывающих зависимость термодинамических функций от температуры;
- **перечень веществ**, которые вводятся в систему как исходные компоненты;
- **начальные условия** (количества исходных веществ или начальные давления);
- **конкретные условия** для расчета;
- **два термодинамических параметра**, характеризующих условия проведения моделируемого процесса (например, $\{P,T\}$; $\{V,T\}$; $\{U,V\}$).

Если при расчетах организовывать ввод информации в приведенной последовательности, то серии расчетов легко интерпретировать как проведение вычислительных экспериментов для численного термодинамического исследования изучаемой системы.

Формирование системы уравнений независимых химических реакций при расчете равновесного состава гетерогенных систем.

Химические формулы индивидуальных веществ, вместе с полиномами, описывающими термодинамические свойства, хранятся на носителях в компьютерных базах данных в виде некоторого *формульного вектора*. Например, формула воды H_2O имеет вектор (2,1). Поэтому на практике достаточно сформировать только перечень химических элементов, составляющих исследуемую систему.

Список всех известных индивидуальных веществ, образуемых из этих элементов, извлекается программным способом из базы данных одновременно с вызовом в оперативную память термодинамических свойств.

Найденные по заданному элементному составу химические формулы имеющихся в базе данных соединений помещаются в прямоугольную матрицу (двумерный массив), строки которой соответствуют химическим соединениям, а столбцы - химическим элементам. Таким образом создается *формульная матрица*, или, по-другому, *компонентная стехиометрическая матрица*, или, еще по-другому, *атомная матрица*, или, еще по-другому, *молекулярная матрица*.

Физический смысл атомной матрицы A в том, что каждый ее элемент A_{ij} (математический!) показывает число атомов j -того химического элемента в i -том химическом соединении.

Формирование системы уравнений независимых химических реакций при расчете равновесного состава гетерогенных систем.

Пример: рассмотрим систему, содержащую 5 сортов атомов: Ga, N, H, O, Ar и основные химические соединения между ними:

- 7 газообразных : $N_2, H_2, NH_3, H_2O, Ga_2O, GaOH, Ar$;
- 3 конденсированных : Ga, GaN, Ga_2O_3 .

Другие возможные в системе молекулярные формы не приняты во внимание для упрощения примера. Инертный газ введен для большей иллюстративности.

Атомная матрица A системы приведена в табл. 1:

	Ga	N	H	O	Ar
N_2	0	2	0	0	0
H_2	0	0	2	0	0
NH_3	0	1	3	0	0
$GaOH$	1	0	1	1	0
Ga_2O	2	0	0	1	0
H_2O	0	0	2	1	0
Ar	0	0	0	0	1
$Ga(ж)$	1	0	0	0	0
$GaN(тв)$	1	1	0	0	0
$Ga_2O_3(тв)$	2	0	0	3	0

Таблица 1.

Формирование системы уравнений независимых химических реакций при расчете равновесного состава гетерогенных систем.

Элементы атомной матрицы A_{ij} под именем n_{ij} входят в уравнения:

- материального баланса,
- для вычисления энтропий газообразных компонентов,
- для вычисления энтропий конденсированных компонентов.

Если в атомную матрицу включить столбец 'e' электрического заряда химического компонента (иона), то математические элементы этого столбца A_{ie} будут являться коэффициентами n_{ei} в уравнении электронейтральности .

На следующем этапе работы программы расчета равновесия с использованием принципа максимума энтропии, на основе уже имеющейся информации, формируются две новых матрицы (массива), содержащие коэффициенты уравнений для расчета - собственно уравнений для вычисления неизвестных плюс коэффициенты уравнений для вычисления их первых производных, чтобы реализовать численный метод.

Данному этапу работы программы расчета равновесия, если используется закон действующих масс, соответствует введение некоторой системы уравнений формальных химических реакций. Такой подход и использовался исторически первым для практических расчетов, еще до появления ЭВМ, долгое время оставаясь единственным для численных расчетов химических систем.

Формирование системы уравнений независимых химических реакций при расчете равновесного состава гетерогенных систем.

Системы для ручного счета, естественно, должны быть несложными. Число принимаемых во внимание независимых реакций было, следовательно, небольшим - не более нескольких штук. Поэтому записываемые для расчетов реакции обычно были *значимыми*, которые можно было наблюдать экспериментально по появлению и исчезновению заметных количеств реагентов на макроуровне. Такие реакции называются **брутто-реакциями** — реакциями, составленными из тех реагентов, из которых на макроуровне и получается требуемое вещество, т.е. из компонентов, которые количественно преобладают (доминируют) в исследуемой системе. По брутто-реакциям можно составлять уравнения массопереноса и рассчитывать скорость процесса, если он лимитируется массодоставкой.

Но, естественно, *брутто-реакция не имеет никакого отношения к истинному пути химического процесса*. Из нее нельзя составлять химико-кинетическое уравнение, определять молекулярность и истинный порядок реакции.

Принципиальным недостатком описываемого упрощенного теоретического, а на самом деле полуэмпирического, подхода является то, что перед расчетом надо получать некоторую дополнительную, избыточную информацию из эксперимента, а именно сведения о превалирующих брутто-реакциях.

Формирование системы уравнений независимых химических реакций при расчете равновесного состава гетерогенных систем.

В *прикладной химической термодинамике* целью исследования является получение информации о брутто-реакциях из чисто теоретического расчета, “*a priori*”, когда *еще нет установки для осуществления еще неизвестного процесса синтеза требуемого вещества*. Это дает возможность:

- делать выводы о *макроскопических путях* (но не истинных!) достижения равновесия;
- отслеживать их трансформацию с изменением технологических условий;
- определить возможные конструкционные и исходные материалы.
- давать рекомендации по выбору технологических параметров, конструкции установки;

Поставленная цель в хорошем расчетном методе достигается тем, что *учитываются все известные* на время проведения исследования химические соединения в изучаемой системе.

Формирование системы уравнений независимых химических реакций при расчете равновесного состава гетерогенных систем.

Систему уравнений, решаемую в любом методе расчета химического равновесия, можно разделить на две группы уравнений:

- 1) уравнения, описывающие интегральные законы сохранения: массы (материальный баланс), электрического заряда (электронейтральность) и уравнение состояния;
- 2) уравнения, описывающие химические явления.

Первая группа уравнений является общей для всех методов.

Вторая группа записывается по-разному в разных методах и содержит различное число неизвестных:

- в *методе поиска максимума энтропии* это уравнения, включающие в качестве постоянных энтропии и энтальпии индивидуальных веществ, и содержащие, в качестве неизвестных, кроме количеств веществ еще и неопределенные множители Лагранжа.
- в *методе с использованием закона действующих масс* химические явления описываются химическими реакциями, в качестве постоянных используются константы равновесия реакций; т.е., в методе закона действующих масс уравнений в решаемой системе принципиально меньше, чем в других методах.

Формирование системы уравнений независимых химических реакций при расчете равновесного состава гетерогенных систем.

Вывод системы уравнений, решаемой в методе закона действующих масс

Покажем, что за стехиометрические коэффициенты в этих уравнениях могут быть использованы элементы атомной матрицы - т.е., в стехиометрическом методе вообще не надо формировать никаких новых уравнений, не надо создавать никакой новой матрицы.

В общем виде система N_R химических реакций, связывающая N веществ, записывается следующим образом:

$$\sum_{i=1}^N S_{ij} \cdot a_i = 0; \quad (j = 1, 2, \dots, N_R)$$

где S_{ij} - стехиометрический коэффициент i -того вещества в j -той реакции, a_i - химический символ реагирующего вещества. Продукты в каждой из реакций имеют положительные стехиометрические коэффициенты (они появляются), исходные вещества в ней - отрицательные (они убывают). Заметим также, что любое фазовое превращение: твердое - жидкость (плавление), жидкость - пар (испарение), твердое - пар (сублимация), твердое - твердое (полиморфное превращение) формально описывается как простейшая химическая реакция. Например, процесс испарения запишется как $-1 a_{\text{liq}} + 1 a_{\text{gas}} = 0$.

Формирование системы уравнений независимых химических реакций при расчете равновесного состава гетерогенных систем.

Вывод системы уравнений, решаемой в методе закона действующих масс

Стехиометрические коэффициенты S_{ij} образуют прямоугольную *стехиометрическую матрицу* S , подчиняющуюся свойствам *алгебраических матриц*. Например, физическое условие независимости химических реакций (т.е. в каждой из них появляется хотя бы одно новое вещество) передается условием линейной независимости строк матрицы S : в ней появляется новая строка с новым ненулевым элементом.

Стехиометрическую матрицу всегда можно получить формальным математическим способом из атомной матрицы. Действительно, уравнения реакций отражают сохранение числа атомов в элементарном акте химической реакции, т.е. описывают *непоявление и неисчезновение* атомов в химических процессах. Другими словами, химические реакции отражают *закон сохранения массы в дифференциальной форме*. Из теоретической физики известно, что законы сохранения, или *инварианты*, записываются по следующему правилу: матрица - *описание действия* - *умноженная слева* на оператор - *описание объекта* - дает некоторую *постоянную матрицу*.

Формирование системы уравнений независимых химических реакций при расчете равновесного состава гетерогенных систем.

Вывод системы уравнений, решаемой в методе закона действующих масс

В данном случае, поскольку надо описать процесс непоявления и исчезновения, постоянная матрица будет нулевой. Таким образом, из того факта, что у нас:

- описание объекта - это атомная матрица A ;
- оператор действия - это искомая стехиометрическая матрица S ,

получаем матричное уравнение для определения неизвестных стехиометрических коэффициентов реакций:

$$S \cdot A = 0.$$

Этому матричному уравнению соответствует следующая система N_R линейных алгебраических уравнений:

$$\sum_{i=1}^N S_{ji} \cdot A_{ik} = 0, \quad (k=1, 2, \dots, N_e, j=1, 2, \dots, N_R)$$

где N_R - число химических реакций.

Чтобы матричное умножение было возможным, на матрицы A и S накладывается единственное ограничение - *число строк в A и число столбцов в S должно совпадать*. В химических системах это условие всегда выполняется, ибо это число есть количество реагирующих веществ N , найденных в базе данных.

Формирование системы уравнений независимых химических реакций при расчете равновесного состава гетерогенных систем.

Вывод системы уравнений, решаемой в методе закона действующих масс

Важным является вопрос о *числе возможных формальных записей для химических реакций*. Значимыми, т.е. пригодными для практических расчетов, могут быть любые линейно независимые наборы строк из S в их максимально возможном числе, которое и есть число независимых химических реакций N_R . Такое максимальное число строк при перемножении матриц равно

$$N_R = N - \text{rank}(A)$$

где $\text{rank}(A)$ - ранг матрицы A , т.е. высший порядок хотя бы одного ее блока, детерминант которого отличен от нуля.

В химии *ранг матрицы A всегда равен числу столбцов в ней, т.е. числу химических элементов в рассматриваемой системе.*

Формирование системы уравнений независимых химических реакций при расчете равновесного состава гетерогенных систем.

Вывод системы уравнений, решаемой в методе закона действующих масс

В системе, состоящей из Ne химических элементов, образующих N химических соединений, можно составить максимум $N_R = N - Ne$ независимых химических реакций.

Для иллюстрации сказанного вернемся к рассмотренному выше примеру системы $Ga-N-H-O-Ar$.

Дополним в нем набор рассматриваемых компонентов одноатомными газами для всех элементов, поместив их вверху атомной матрицы, и переместив аргон на пятое место.

Атомная матрица приобретет вид, показанный в табл. 2, где четко виден единичный блок.

Таблица 2.

	Ga	N	H	O	Ar
Ga	1	0	0	0	0
N	0	1	0	0	0
H	0	0	1	0	0
O	0	0	0	1	0
Ar	0	0	0	0	1
N ₂	0	2	0	0	0
H ₂	0	0	2	0	0
NH ₃	0	1	3	0	0
GaOH	1	0	1	1	0
Ga ₂ O	2	0	0	1	0
H ₂ O	0	0	2	1	0
Ga(ж)	1	0	0	0	0
GaN(тв)	1	1	0	0	0
Ga ₂ O ₃ (тв)	2	0	0	3	0

Формирование системы уравнений независимых химических реакций при расчете равновесного состава гетерогенных систем.

Вывод системы уравнений, решаемой в методе закона действующих масс

Квадратных блоков \mathbf{B} размером $N_e \cdot N_e$ и с детерминантом, отличным от нуля, т.е. блоков ранга N_e , может быть выделено из матрицы \mathbf{A} путем линейной перестановки строк, большое количество, а именно $N! \cdot N_e!$. Блок, являющийся единичной матрицей - только один из них, физически ничем не выделяющийся. Он использовался только в силу математической очевидности отличия от нуля его детерминанта.

Все блоки \mathbf{B} обладают тем математическим свойством, что они составлены из линейно независимых строк. Физический смысл этого свойства в том, что вещества, соответствующие этим строкам, нельзя получать одни из других: между ними нельзя записать химическую реакцию. Для единичного блока этот факт очевиден - каждая строка, его составляющая, соответствует другому химическому элементу.

Из законов линейной алгебры следует и другое математическое свойство блоков \mathbf{B} - все остальные строки матрицы \mathbf{A} , не вошедшие в блок \mathbf{B} , являются линейной комбинацией его строк. Физический смысл этого свойства: все вещества, не вошедшие в блок \mathbf{B} , можно получить из его веществ химическими реакциями. Опять же для единичного блока этот факт очевиден - любое соединение можно получить из атомов, его составляющих.

Формирование системы уравнений независимых химических реакций при расчете равновесного состава гетерогенных систем.

Вывод системы уравнений, решаемой в методе закона действующих масс

В термодинамике набор веществ, обладающих описанными свойствами, называется *независимыми компонентами*. Квадратный блок, описывающий независимые компоненты, в математике называется *базисом матрицы*. В прикладной химической термодинамике и набор независимых компонентов, и соответствующий блок матрицы часто называется просто *базисом системы*.

Используя стехиометрические методы, т.е. уравнения закона действующих масс, можно получить следующие *принципиальные преимущества по сравнению с использованием методов поиска максимума энтропии или минимума изобарно-изотермического потенциала Гиббса*:

- общее число уравнений в этом методе меньше на N_e штук.
- не надо вообще специально составлять уравнения, описывающие химические явления; для этого можно использовать соответствующую часть атомной матрицы;
- уравнения материального баланса и другие балансовые уравнения, могут быть абсолютно одинаковыми во всех методах; но в методе ЗДМ очень физично можно моделировать частично открытые системы и системы с заданным составом конденсированных фаз.

Формирование системы уравнений независимых химических реакций при расчете равновесного состава гетерогенных систем.

Вывод системы уравнений, решаемой в методе закона действующих масс

Практический пример: система **Ga - N - H - O – Ar**

Следуя алгоритму, по которому последовательным перебором находятся строки из A , из которых по признаку неравенства нулю детерминанта формируем блок B :

	Ga	N	H	O	Ar
GaOH	1	0	1	1	0
N₂	0	2	0	0	0
H₂	0	0	2	0	0
Ga₂O	2	0	0	1	0
Ar	0	0	0	0	1

детерминант которого равен 4, и матрицу R :

NH₃	0.000	1.000	3.000	0.000	0.000
H₂O	0.000	0.000	2.000	1.000	0.000
Ga	1.000	0.000	0.000	0.000	0.000
GaN	1.000	1.000	0.000	0.000	0.000
Ga₂O₃	2.000	0.000	0.000	3.000	0.000

обратная матрица P^{-1} имеет вид:

-1.00	0.000	0.500	1.000	0.000
0.000	0.500	0.000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.500	0.000	0.000
2.000	0.000	-1.00	-1.00	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	1.000

Формирование системы уравнений независимых химических реакций при расчете равновесного состава гетерогенных систем.

Вывод системы уравнений, решаемой в методе закона действующих масс

Проводя умножение $-R \cdot P^{-1}$ и расставляя столбцы матрицы в колонки под веществами, вошедшими в матрицу P получаем стехиометрическую матрицу S :

Системе реакций соответствует система уравнений закона действия масс, которая связывает между собой равновесные парциальные давления и активности веществ:

1	GaOH	0.00	-2.00	1.00	1.00	-4.00
2	N₂	-0.50	0.00	0.00	-0.50	0.00
3	H₂	-1.50	0.00	-0.50	-0.50	2.00
4	Ga₂O	0.00	1.00	-1.00	-1.00	1.00
5	Ar	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
6	NH₃	1				
7	H₂O		1			
8	Ga			1		
9	GaN				1	
10	Ga₂O₃					1

$$\ln P(\text{NH}_3) - 0.5 \cdot \ln P(\text{N}_2) - 1.5 \cdot \ln P(\text{H}_2) = \ln K_1$$

$$\ln P(\text{Ga}_2\text{O}) + \ln P(\text{H}_2\text{O}) - 2 \cdot \ln P(\text{GaOH}) = \ln K_2$$

$$\ln P(\text{Ga}) + \ln P(\text{GaOH}) - \ln P(\text{Ga}_2\text{O}) - 0.5 \cdot \ln P(\text{H}_2) = \ln K_3 \quad (7)$$

$$\ln P(\text{GaN}) + \ln P(\text{GaOH}) - \ln P(\text{Ga}_2\text{O}) - 0.5 \cdot \ln P(\text{N}_2) - 0.5 \cdot \ln P(\text{H}_2) = \ln K_4$$

$$\ln P(\text{Ga}_2\text{O}_3) + \ln P(\text{Ga}_2\text{O}) + 2 \cdot \ln P(\text{H}_2) - 4 \cdot \ln P(\text{GaOH}) = \ln K_5$$

и которая должна быть дополнена системой уравнений материального баланса.

Формирование уравнений материального баланса при расчете равновесного состава в гетерогенных системах

Известно большое число важных химических процессов (например, газотранспортные реакции), которые с позиций термодинамики являются *частично открытыми системами*. Т.е. одна или более ее фаз представляют открытые по обмену массой области.

Влияние на равновесный состав начальных концентраций реагентов определяется законом сохранения массы при химических реакциях. Соответствующая система уравнений получила название *уравнений материального баланса*.

В математическом аспекте проблема формирования уравнений материального баланса сводится к поиску матрицы MV называемой ниже *матрицей материального баланса* и являющейся *инвариантом* относительно умножения на вектор P , составленного из величин парциальных давлений реагентов, меняющихся при прохождении химических реакций.

Формирование уравнений материального баланса при расчете равновесного состава в гетерогенных системах

Система уравнений материального баланса в матричной форме должна иметь вид:

$$MB^*P = Q \quad (1)$$

где Q - постоянный вектор, определяемый из произведения:

$$Q = MB^*P^0 \quad (2)$$

Через P^0 обозначен вектор парциальных давлений исходной газовой смеси, подаваемой в химический реактор.

Рассмотрим методику формирования матриц материального баланса, используя атомную матрицу M в качестве исходной. Для этого рассмотрим одно свойство атомной матрицы.

Произведение M^*P дает вектор P^* , составленный из величин, названных Г.Шефером "гипотетическими парциальными давлениями", характеризующими содержание атомов химических элементов в газовой фазе: величина P_i^*/RT является количеством атомов сорта i в единице объема. Это свойство матрицы M и позволяет на ее основе получить уравнения материального баланса.

Формирование уравнений материального баланса при расчете равновесного состава в гетерогенных системах

1. Гомогенные системы

Во время химических реакций в гомогенных системах атомы элементов перераспределяются только между различными газообразными молекулярными формами, и суммарное число атомов во всей газовой фазе не меняется.

Если система изохорна, то, следовательно, не меняются абсолютные концентрации атомов, т.е. величины P_i^*/RT . Инвариантное преобразование записывается в этом случае в виде

$$M^* \frac{P}{RT} = M^* \frac{P^0}{RT} \quad (3)$$

Т.е. матрицей материального баланса будет атомная матрица, деленная на RT :

$$MB = M/RT \quad (4)$$

а вектор Q правых частей уравнений равен:

$$Q = M^* P^0/RT^0 \quad (5)$$

При практических расчетах и программировании удобнее принять, что $MB = M$, а вектор правых частей изменять при варьировании температуры, т.е. пользоваться системой уравнений типа:

$$M^* P = M^* P^0 \cdot T/T^0 \quad (6)$$

Формирование уравнений материального баланса при расчете равновесного состава в гетерогенных системах

1. Гомогенные системы

В изобарном процессе химические реакции приводят к изменению объема смеси, и в этом случае остаются постоянными не абсолютные, а относительные концентрации атомов. Поэтому закон сохранения запишется в виде отношения концентраций для каждой пары химических элементов:

$$\frac{(M * P)_i}{(M * P)_j} = \frac{(M * P^0)_i}{(M * P^0)_j} \quad (7)$$

где i, j - произвольные номера столбцов матрицы M .

Для получения уравнений материального баланса в алгебраической форме преобразуем (7) к линейному виду, получая строки искомых уравнений:

$$(M * P)_i = \frac{(M * P^0)_i}{(M * P^0)_j} * (M * P)_j \quad (8)$$

На практике удобно в качестве j взять фиксированный столбец (например, последний под номером N_e). Тогда матрица MB для получения уравнений материального баланса имеет вид:

$$MB = M' * (M * P^0)_{N_e} - [M * (M' * P^0)]_{N_e} \quad (9)$$

где M' - это матрица M , в которой вычеркнут столбец с номером N_e .

Формирование уравнений материального баланса при расчете равновесного состава в гетерогенных системах

1. Гомогенные системы

Таким образом из (7) следует, что система уравнений материального баланса в изобарных системах содержит $N_e - 1$ линейно независимых уравнений. Недостающее уравнение для получения полной системы уравнений для расчета равновесия в изобарных системах формируется из условия постоянства общего давления и закона Дальтона

$$\sum P_i = P_{\text{общ}} \quad (10)$$

Несколько расширив понятие уравнений материального баланса, включив в него закон Дальтона, можем за матрицу материального баланса для изобарных систем принять матрицу, определенную в (9) и дополненную столбцом единиц, т.е. уравнением (10). Такая матрица, удовлетворяя уравнению (2), дает, вместе с законами действующих масс, систему уравнений для расчета парциальных давлений в состоянии химического равновесия.

Формирование уравнений материального баланса при расчете равновесного состава в гетерогенных системах

2. Гетерогенные системы

Наличие в химической системе конденсированных фаз в математическом отношении означает по сравнению с гомогенной системой появление в атомной матрице новых строк, описывающих содержание химических элементов в конденсированных веществах.

Следовательно, *количество независимых брутто-реакций возрастает на число компонентов в конденсированных фазах. На столько же увеличится и число уравнений закона действующих масс, связывающих давления газообразных реагентов.*

Соответственно, число уравнений материального баланса для газовой фазы уменьшается на это же число - число компонентов в конденсированных фазах. Физический смысл этого процесса в том, что в газовой фазе не сохраняются количества тех элементов, из которых образуются конденсированные вещества.

Наиболее очевидным преобразованием атомной матрицы в матрицу материального баланса будет для систем, где в конденсированные фазы переходят только химические элементы, а не соединения. Здесь матрица материального баланса получается вычеркиванием столбцов атомной матрицы, соответствующих элементам, переходящим в конденсированные фазы. Конечно, вычеркиваются также и строки, соответствующие конденсированным веществам - но это явный процесс, общий для всех гетерогенных систем, поскольку матрица материального баланса по определению характеризует только газовую фазу. Далее мы будем рассматривать только изохорную систему, так как матрицу ***MB*** для изобарной системы можно получить затем по преобразованию (7).

Формирование уравнений материального баланса при расчете равновесного состава в гетерогенных системах

2. Гетерогенные системы

Системы с одним химическим соединением в конденсированной фазе.

Для варианта с единственным химическим соединением в конденсированной фазе, стехиометрические соотношения для элементов в газовой фазе общеизвестны и в наших обозначениях имеют вид:

$$\frac{\Delta C_i}{M_{si}} = \frac{\Delta C_j}{M_{sj}} = \xi_s \quad (11)$$

где ΔC - изменение концентрации атомов в газовой фазе;

M_{si} , (M_{sj}) - элементы матрицы в строке конденсированного вещества и столбце соответствующего химического элемента;

x_s - координата реакции с конденсированным веществом

Поскольку $C_i = M_i * C$, где M_i - столбец матрицы M , то из (11) получим:

$$\frac{M_i}{M_{si}} * \Delta C = \frac{M_j}{M_{sj}} * \Delta C \quad (12)$$

откуда сразу следует, что для гетерогенной системы с одним химическим соединением в конденсированной фазе инвариантом будет:

$$\frac{M_i}{M_{si}} - \frac{M_j}{M_{sj}} \quad (i \neq j) \quad (13)$$

т.е. в MB должны войти столбцы, получаемые из попарной разности столбцов атомной матрицы, нормированных на элемент в строке конденсированного вещества.

Формирование уравнений материального баланса при расчете равновесного состава в гетерогенных системах

2. Гетерогенные системы

Системы с одним химическим соединением в конденсированной фазе.

Для практических вычислений на ЭВМ инвариант (13) удобно переписать в виде:

$$M_{sj} \cdot M_i - M_{si} \cdot M_j \quad (14)$$

поскольку такая форма записи позволяет не делать различия между столбцами атомной матрицы, характеризующих осаждаемые и неосаждаемые элементы. Действительно, если какой-либо столбец, например, относится к неосаждаемому элементу, то $M_{si} = 0$ и (14) превращается в столбец i , умноженный на постоянное число M_{sj} . Более того, инвариант (14) допускает случай $i=j$ (соответствующий осаждению чистого элемента), что дает нулевой столбец в промежуточную матрицу и что эквивалентно вычеркиванию i -го столбца. Единственным требованием, накладываемым на (14), является условие, что хотя бы один элемент M_{si} или M_{sj} был отличен от нуля (т.е., чтобы в системе присутствовала конденсированная фаза).

На практике удобно из всех (кроме одного) столбцов, характеризующих химические элементы, входящие в конденсированное вещество, вычитать один и тот же столбец, умноженный на соответствующий множитель.

Алгоритм расчета равновесного состава газовой фазы гетерогенных систем

Алгебраические матрицы - материального баланса и стехиометрическая - являются коэффициентами системы уравнений для расчета равновесного состава газовой фазы. В зависимости от формы представления неизвестных величин давлений эти системы могут быть:

1) алгебраической
$$\prod_{j=1}^{N_g} P_j^{S_{ij}} = K_i \prod_{k=1}^{N_s} a_k^{S_{ik}} \quad (i = 1, 2, \dots, N_R);$$

$$\sum_{j=1}^{N_g} MB_{mj} \cdot P_j = Q_m \quad (m = 1, 2, \dots, N_B)$$

2) трансцендентной
$$\sum_{j=1}^{N_g} S_{ij} \cdot \ln(P_j) = \ln(K_i) \quad (i = 1, 2, \dots, N_{gom});$$

$$\sum_{j=1}^{N_g} S_{ij} \cdot \ln(P_j) = \ln(K_i) - \ln(a_k) \quad (k = 1, 2, \dots, N_S);$$

$$\sum_{j=1}^{N_g} MB_{mj} \cdot P_j = Q_m \quad (m = 1, 2, \dots, N_B)$$

В системах (1), (2) коэффициенты S_{ij} и MB_{mj} - элементы стехиометрической матрицы и матрицы материального баланса, K_i - константы равновесия реакций, a - активности компонентов конденсированных фаз, которые в настоящей работе считаются известными, N_g - число газообразных реагентов, N_s - число веществ в конденсированном состоянии, N_B - число уравнений материального баланса.

Алгоритм расчета равновесного состава газовой фазы гетерогенных систем

В математическом плане системы (1) и (2) эквивалентны, но при численном счете на ЭВМ предпочтение следует отдать второму представлению, причем за неизвестные принимать величины $\ln(P_j)$. Связано это с тем, что при полном термодинамическом анализе необходимо принимать во внимание все известные соединения между сортами атомов, имеющих в системе. При этом многие из веществ могут в равновесии иметь столь незначительные концентрации, что их величина будет меньше машинного нуля. По этой же причине меньше машинного нуля могут быть и значения величин констант равновесия реакции. Поэтому в общем случае система (1) очень часто бывает некорректна для ЭВМ определенного класса, что приводит к аварийным остановам вычислительной машины.

Если же за неизвестные принимать $\ln(P_j)$, то их значения будут всегда представимы в ЭВМ любого класса. Причем, из-за эффекта масштабирования значения неизвестных не будут отличаться друг от друга более чем на 2-3 порядка, что приведет к повышению точности решения, связанной с конечной точностью представлений чисел в ЭВМ.

Алгоритм расчета равновесного состава газовой фазы гетерогенных систем

Введем в (2) замену переменных: $\ln(P_j) = Y_j$. Тогда получим :

$$\sum_{j=1}^{N_g} S_{ij} \cdot Y_j = \ln(K_i) - \sum_{k=1}^{N_s} S_{ik} \cdot \ln(a_k) \quad (i = 1, 2, \dots, N_R);$$
$$\sum_{j=1}^{N_g} MB_{mj} \cdot \exp(Y_j) = Q_m \quad (m = 1, 2, \dots, N_B) \quad (3)$$

Видно, что матрица Якоби для этой системы имеет весьма простой вид: ее алгебраическая часть постоянна и является стехиометрической матрицей S , а блок трансцендентной части образован величинами $MB \cdot \exp(Y)$.

Якобиан системы уравнений является фундаментальной величиной при использовании метода Ньютона – Рафсона для решения нелинейных уравнений. Простота определения матрицы Якоби для физико-химических задач, записанных в форме (3), делает метод Ньютона – Рафсона привлекательным для их решения.

Трудности применения метода Ньютона – Рафсона:

- 1) связаны с выбором начального приближения, из которого итерационный процесс решения сходится;
- 2) при учете компонентов, реальные количества которых пренебрежимо малы (в этом случае при решении системы (3) могут происходить аварийные остановки ЭВМ потому, что или якобиан системы становится меньше машинного нуля).

Численные методы химической термодинамики

Формирование расчетной системы уравнений

Расчет равновесия многокомпонентных термодинамических систем может быть сведен к задаче определения состояния, характеризуемого экстремумом (максимумом) энтропии. Поэтому для составления искомой системы уравнений необходимо найти аналитическую связь между величиной энтропии единицы массы макроскопической системы и термодинамическими параметрами, определяющими ее состав, свойства и условия существования.

Так как энтропия - аддитивная функция, то общая энтропия сложной системы складывается из энтропий составляющих ее частей. Поэтому удобно разбить изучаемую сложную систему на более простые составляющие (подсистемы), и суммарную энтропию вычислять как сумму энтропий этих подсистем. Сначала определим *абсолютную энтропию газовой фазы* системы S^g .

Эта **первая подсистема** состоит из *газообразных* нейтральных и электрически заряженных компонентов, которые, будем считать для простоты, являются идеальными газами. Содержание N_g компонентов газовой фазы ($i = 1, 2, \dots, N_g$) будем выражать, кроме парциальных давлений, также в молях на килограмм рабочего тела M_i . Эти две величины связаны соотношением: $p_i = RTM_i/V$, где V - удельный (содержащий в сумме 1 килограмм вещества) объем системы.

Численные методы химической термодинамики

Формирование расчетной системы уравнений

Тогда энтропия S^g этой первой подсистемы окажется равной:

$$S^g = \sum_{i=1}^{N_g} M_i S_i^{(p_i)} = \sum_{i=1}^{N_g} M_i (S_i^o - R \ln p_i)$$

где $S_i^{(p_i)}$ - молярная (отнесенная к 1 молю индивидуального вещества) энтропия i -го газообразного компонента при том парциальном давлении, которое он будет иметь в рабочем теле; S_i^o - стандартная абсолютная молярная энтропия i -го компонента при температуре T и давлении, равном 1 физической атмосфере.

Во **вторую подсистему** включим N_c компонентов, находящихся в *конденсированном* (твердом или жидком) состоянии и образующие отдельные фазы. Энтропия этой подсистемы S^c будет равна

$$S^c = \sum_{r=1}^{N_c} M_r S_r^o$$

где S_r^o - стандартная абсолютная молярная энтропия *конденсированной фазы*; M_r - число молей в 1 кг рабочего тела; N_c - общее число отдельных конденсированных фаз.

Численные методы химической термодинамики

Формирование расчетной системы уравнений

К третьей подсистеме отнесем *конденсированные растворы*, например, X1 и X2. При этом предполагается, что перечень веществ, входящих в каждый из растворов, назначается заранее, исходя из логических соображений или результатов обработки экспериментальных данных.

Так, применительно к металлургической технологии с большой долей вероятности можно, например, предположить, что все металлы, получающиеся при ведении данного процесса, образуют один раствор (сплав), а все оксиды — другой раствор (шлаки). Конечно, это предположение не согласуется с общей концепцией равновесия - установлением такого состава, который обеспечивает максимум энтропии системы.

Если системы с растворами не рассматривать, то энтропия S всей исследуемой термодинамической системы

$$S = S^g + S^c = \sum_{i=1}^{N_g} M_i \cdot (S_i^o - R \ln p_i) + \sum_{r=1}^{N_c} M_r S_r^o.$$

Численные методы химической термодинамики

Формирование расчетной системы уравнений

Условия, связывающие параметры многокомпонентных рабочих тел.

Функция Лагранжа.

Определение параметров равновесного состояния заключается в нахождении значений всех зависимых переменных, включая числа молей компонентов, при которых величина S достигает максимума. Но при отыскании экстремума на величины искомым неизвестных налагаются следующие дополнительные связи, отражающие *условия существования системы*.

А. Пусть система по условию является *изолированной*. Тогда при всех возможных фазовых и химических превращениях, происходящих в системе в связи с установлением равновесия, величина полной внутренней энергии U_{Π} *должна оставаться неизменной*. Поскольку внутренняя энергия отсчитывается в реальных условиях от некоторого стандартного состояния, то для ее условного, но определенного значения можно записать:

$$\Delta U_{\Pi} = \sum_{i=1}^{N_g} M_i \Delta U_i^o + \sum_{r=1}^{N_c} M_r \Delta U_r^o.$$

Численные методы химической термодинамики

Формирование расчетной системы уравнений

Условия, связывающие параметры многокомпонентных рабочих тел.

Функция Лагранжа.

Б. При установлении равновесного состояния в *изолированной* системе должен соблюдаться *интегральный закон сохранения массы* всех химических элементов. Действительно, во время химических реакций элементы только перераспределяются между молекулярными формами, но не появляются и не исчезают. Поэтому количество молей $[El_j]$ любого j -го элемента из N_e штук в исходном и конечном равновесном состоянии должно быть одинаковым, т.е. имеет место следующая система линейных уравнений:

$$[El_j] = \sum_{i=1}^{N_g} M_i n_{ji} + \sum_{r=1}^{N_c} M_r n_{jr} ; \quad (j = 1, 2, \dots, N_e),$$

где n_{ji} , n_{jr} — стехиометрические коэффициенты, т.е. числа атомов j -го элемента в соответствующем индивидуальном веществе — компоненте системы. Например, в формуле воды H_2O : $n_H = 2$, $n_O = 1$. Число таких уравнений равно числу химических элементов N_e , образующих рабочее тело.

Численные методы химической термодинамики

Формирование расчетной системы уравнений

Условия, связывающие параметры многокомпонентных рабочих тел.

Функция Лагранжа.

В. При всех превращениях в рабочем теле должен соблюдаться закон сохранения электрического заряда (условие электронейтральности рабочего тела), поэтому

$$\sum_{i=1}^{N_g} M_i n_{ei} = 0$$

где n_{ei} определяет знак и кратность ионизации компонента.

Для однократно положительно заряженных ионов $n_{ei} = +1$, для двукратно положительно заряженных частиц $n_{ei} = +2$, для электронного газа $n_{ei} = -1$, для отрицательно заряженных ионов n_{ei} принимает соответствующие отрицательные значения. Обычно предполагается, что конденсированные фазы любых видов не ионизируются и не содержат электроразряженных компонентов.

Численные методы химической термодинамики

Формирование расчетной системы уравнений

Условия, связывающие параметры многокомпонентных рабочих тел.
Функция Лагранжа.

Г. При всех превращениях рабочего тела газовая фаза системы подчиняется уравнению состояния смеси идеальных газов. Если через P_{Σ} обозначить общее давление в системе, то имеем:

$$P_{\Sigma} \cdot V - RT \sum_{i=1}^{N_g} M_i = 0$$

Использование уравнения состояния в таком виде равносильно допущению о том, что объем, занимаемый веществами в конденсированной фазе, пренебрежимо мал.

Таким образом, задача определения параметров состояния исследуемых систем сводится к нахождению *условного* экстремума величины S : максимального значения, рассчитываемого по уравнению (7.1.3), но при соблюдении условий А—Г.

Численные методы химической термодинамики

Метод Лагранжа в термодинамике

Для отыскания условного экстремума в теоретической физике широко используется *метод Лагранжа*, в соответствии с которым составляется *вспомогательная функция Лагранжа L*:

$$L = f(x_1, x_2, \dots, x_n) + \sum \lambda_s \varphi_s(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

для которой ищется *глобальный экстремум* и где $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ - функция, для которой ищется условный экстремум;
 φ_s - условия, ограничивающие область допустимых значений переменных;
 λ_s - *неопределенные множители Лагранжа*;
 s - число условий.

Произведя подстановки, получим ур-ние (1):

$$L = \left[\sum_{i=1}^{N_g} (S_i^o - R \ln p_i) M_i + \sum_{r=1}^{N_c} M_r S_r^o \right] + \\ + \lambda_u \cdot \left(-\Delta U_{\Pi} + \sum_{i=1}^{N_g} M_i \Delta U_i^o + \sum_{r=1}^{N_c} M_r \Delta U_r^o \right) + \\ + \lambda_{PV} \cdot \left(P_{\Sigma} V - RT \sum_{i=1}^{N_g} M_i \right) + \lambda_e \cdot \sum_{i=1}^{N_g} M_i n_{ei} + \\ + \sum_{j=1}^{N_e} \lambda_j \cdot \left(-[El_j] + \sum_{i=1}^{N_g} M_i n_{ji} + \sum_{r=1}^{N_c} M_r n_{ri} \right)$$

Численные методы химической термодинамики

Метод Лагранжа в термодинамике

Для того, чтобы найти условный экстремум величины S как функции нескольких переменных, необходимо продифференцировать составленную функцию L по всем *независимым неизвестным* (в том числе и по неопределенным множителям Лагранжа), и потребовать равенства нулю каждого из выражений, получаемого таким дифференцированием. Получаемая при этом система уравнений связывает все неизвестные величины простыми алгебраическими соотношениями.

В нашем случае функция Лагранжа содержит следующие неизвестные переменные величины:

- мольные концентрации M_i (парц. давления) p_i ($i = 1, 2, \dots, N_g$);
- числа молей конденсированных веществ M_r ($r = 1, 2, \dots, N_c$);
- общее давление P_S ;
- температуру T ;
- удельный объем V ;
- внутреннюю энергию ΔU_n ;
- неопределенные множители Лагранжа : λ_j ($j = 1, 2, \dots, N_e$)
и $\lambda_w, \lambda_e, \lambda_{PV}$

Из них объем V и энергия U_n могут рассматриваться только как *зависимые переменные*

Численные методы химической термодинамики

Метод Лагранжа в термодинамике

Система уравнений для определения параметров равновесных систем.

Дифференцирование функции Лагранжа начнем с величины общего давления P_Σ и, приравняв результат нулю, получим

$$\begin{aligned}\frac{\partial L}{\partial P_\Sigma} &= \frac{\partial}{\partial P_\Sigma} [\lambda_{PV} (P_\Sigma V - RT \sum_{i=1}^{N_g} M_i)] = \\ &= \frac{\partial}{\partial P_\Sigma} (\lambda_{PV} P_\Sigma V)_{P,V} = \lambda_{PV} V\end{aligned}\quad (2)$$

Поскольку все рассматриваемые термодинамические системы содержат газовую фазу, то очевидно, что V не может быть равно нулю, точно так же, как и P_Σ .

Поэтому из уравнения (2) следует, что $\lambda_{PV} = 0$.

Процедура дифференцирования функции L по температуре T приводит к гораздо более сложному выражению, чем (2), поскольку и энтропия, и полная внутренняя энергия индивидуальных веществ зависят от температуры:

$$\begin{aligned}\frac{\partial L}{\partial T} &= \sum_{i=1}^{N_g} M_i \frac{\partial S_i^{(pi)}}{\partial T} + \sum_{r=1}^{N_c} M_r \frac{\partial S_r^o}{\partial T} + \\ &+ \lambda_u \cdot \left(\sum_{i=1}^{N_g} M_i \frac{\partial \Delta U_{ni}^o}{\partial T} + \sum_{r=1}^{N_c} M_r \frac{\partial S_i^{(pi)}}{\partial T} \right) - \lambda_{PV} R \sum_{i=1}^{N_g} M_i = 0\end{aligned}\quad (3)$$

Численные методы химической термодинамики

Метод Лагранжа в термодинамике

Система уравнений для определения параметров равновесных систем.

В уравнении (3) энтропия и полная внутренняя энергия компонентов отнесены к 1 молю вещества, а их производные по температуре взяты при постоянном объеме в соответствии с общими условиями равновесия, поэтому:

$$\frac{\partial S_i^{(pi)}}{\partial T} = \frac{C_{V i}}{T}; \quad \frac{\partial S_r^o}{\partial T} = \frac{C_r}{T},$$

Производные полной внутренней энергии индивидуальных веществ по температуре, согласно определению, соответственно равны

$$\frac{\partial \Delta U_i^o}{\partial T} = C_{V i}; \quad \frac{\partial \Delta U_r^o}{\partial T} = C_r;$$

Имея в виду, что $\lambda_{pV} = 0$, получим:

$$\frac{\partial L}{\partial T} = \sum_{i=1}^{N_g} M_i \frac{C_{V i}}{T} + \sum_{r=1}^{N_c} M_r \frac{C_r}{T} + \lambda_u \cdot \left(\sum_{i=1}^{N_g} M_i C_{V i} + \sum_{r=1}^{N_c} M_r C_r \right) = 0, \quad (4)$$

откуда сразу следует $\lambda_u = -(1/T)$.

Численные методы химической термодинамики

Метод Лагранжа в термодинамике

Система уравнений для определения параметров равновесных систем.

Возьмем теперь частные производные функции Лагранжа по числам молей M_i всех газообразных компонентов, выразив давления через числа молей, и оставляя только члены, зависящие от M_i :

$$\begin{aligned}\frac{\partial L}{\partial M_i} &= [(S_i^o - R \ln \frac{RTM_i}{V}) - R] + \lambda_u \Delta U_i^o + \lambda_e n_{ei} + \sum_{j=1}^{Ne} (\lambda_j n_{ji}) + \lambda_{pV} RT = \\ &= S_i^o - (R - \frac{\Delta U_i^o}{T}) - R \ln \frac{RTM_i}{V} + \lambda_e n_{ei} + \sum_{j=1}^{Ne} (\lambda_j n_{ji}) = 0\end{aligned}\quad (5)$$

После выполнения дифференцирования и подстановки известных уже величин неопределенных множителей λ_u и λ_{pV} получаем уравнение:

$$\begin{aligned}\frac{\partial L}{\partial M_i} &= [(S_i^o - R \ln \frac{RTM_i}{V}) - R] + \lambda_u \Delta U_i^o + \lambda_e n_{ei} + \sum_{j=1}^{Ne} (\lambda_j n_{ji}) + \lambda_{pV} RT = \\ &= S_i^o - (R - \frac{\Delta U_i^o}{T}) - R \ln \frac{RTM_i}{V} + \lambda_e n_{ei} + \sum_{j=1}^{Ne} (\lambda_j n_{ji}) = 0\end{aligned}\quad (6)$$

Численные методы химической термодинамики

Метод Лагранжа в термодинамике

Система уравнений для определения параметров равновесных систем.

Входящее в (6) выражение для термодинамических свойств 1 моля индивидуального вещества, поскольку из уравнения состояния идеального газа $p_i V = RT$, можно представить следующим образом:

$$\begin{aligned} S_i^o - \left(R - \frac{\Delta U_i^o}{T} \right) &= S_i^o - \frac{RT + \Delta U_i^o}{T} = S_i^o - \frac{p_i V + \Delta U_i^o}{T} = \\ &= S_i^o - \frac{\Delta H_i^o}{T} = - \frac{\Delta H_i^o - TS_i^o}{T} = - \frac{\Delta G_i^o}{T} = \Delta \Phi_i^o. \end{aligned}$$

Тогда окончательно уравнения для газообразных компонентов приобретут вид

$$\left(S_i^o - \frac{\Delta H_i^o}{T} \right) - R \ln M_i - R \ln \frac{RT}{V} + \lambda_e n_{ei} + \sum_{j=1}^{Ne} (\lambda_j n_{ji}) = 0; \quad (i = 1, 2, \dots, N_g).$$

Дифференцирование уравнения (1) по неизвестной M_r и приравнивание нулю полученного выражения приводят к следующему соотношению:

$$\frac{\partial L}{\partial M_r} = \frac{\partial}{\partial M_r} (M_r S_r^o) + \lambda_u \frac{\partial}{\partial M_r} (M_r \Delta U_r^o) + \frac{\partial}{\partial M_r} \sum_{j=1}^{Ne} \lambda_j (M_r n_{jr}) = S_r^o - \Delta U_r^o / T + \sum_{j=1}^{Ne} (\lambda_j n_{jr}) = 0.$$

Численные методы химической термодинамики

Алгоритм численного расчета

Расчетная система уравнений в окончательном виде содержит:

1. Набор уравнений, учитывающий индивидуальные энтропии газообразных веществ:

$$\left(S_i^o - \frac{\Delta H_i^o}{T}\right) - R \ln M_i - R \ln \frac{RT}{V} + \lambda_e n_{ei} + \sum_{j=1}^{N_e} (\lambda_j n_{ji}) = 0; \quad (i = 1, 2, \dots, N_g)$$

2. Набор уравнений, учитывающий индивидуальные энтропии конденсированных веществ:

$$\left(S_r^o - \frac{\Delta U_r^o}{T}\right) + \sum_{j=1}^{N_e} (\lambda_j n_{jr}) = 0; \quad (r = 1, 2, \dots, N_c)$$

3. Набор уравнений, учитывающий материальный баланс по химическим элементам:

$$[El_j] = \sum_{i=1}^{N_g} M_i n_{ji} + \sum_{r=1}^{N_c} M_r n_{jr} \quad (j = 1, 2, \dots, N_e),$$

4. Уравнение выполнения условия электронейтральности:

$$\sum_{i=1}^{N_g} M_i n_{ei} = 0$$

Численные методы химической термодинамики

Алгоритм численного расчета

5. Уравнение состояния идеального газа:

$$P_{\Sigma} \cdot V - RT \sum_{i=1}^{N_g} M_i = 0$$

6. Уравнение для расчета полной внутренней энергии:

$$- \Delta U_{\Pi} + \sum_{i=1}^{N_g} M_i \Delta U_i^o + \sum_{r=1}^{N_c} M_r \Delta U_r^o$$

7. Уравнение для расчета полной энтальпии:

$$- \Delta H_{\Pi} + \sum_{i=1}^{N_g} M_i \Delta H_i^o + \sum_{r=1}^{N_c} M_r \Delta H_r^o = 0$$

8. Уравнение для расчета полной энтропии:

$$S_{\Pi} = S^g + S^c = \sum_{i=1}^{N_g} (S_i^o - R \ln p_i) M_i + \sum_{r=1}^{N_c} M_r S_r^o$$

Численные методы химической термодинамики

Алгоритм численного расчета

Всего система содержит:

$(N_g + N_c + N_e + 5)$ уравнений и

$(N_g + N_c + N_e + 7)$ переменных, перечисленных ниже:

- N_g неизвестных чисел молей M_i газообразных компонентов;
- N_c неизвестных чисел молей M_r конденсированных компонентов, образующих отдельные фазы;
- N_e неизвестных множителей Лагранжа λ_j ,
- а также по одному неизвестному $\lambda_e, P_S, T, V, \Delta H_{II}, \Delta U_{II}, S_{II}$.

Превышение числа неизвестных над числом уравнений характерно для описания состояния любых термодинамических систем. Для определения параметров равновесия *две характеристики системы обязательно должны быть заданы* также, как и элементный состав (содержание химических элементов в рабочем теле).

Система уравнений, которая была получена выше, как уже указывалось, не замкнута. Только после подстановки в нее значений двух термодинамических параметров, определяющих условия равновесия рабочего тела с окружающей средой, число уравнений станет равным числу неизвестных и *система замыкается*.

Численные методы химической термодинамики

Алгоритм численного расчета

Система уравнений является *трансцендентной*, поэтому для определения искомых неизвестных приходится ориентироваться на какой-либо из *приближенных численных* методов вычислений. Из них *метод Ньютона* - метод последовательных приближений с использованием первых производных - представляется наиболее удобным.

Эта классическая схема приводит к очень хорошей сходимости при удачном выборе начальных значений всех нелинейных параметров, и она же может привести к быстрому расхождению итерационного процесса решения, если исходные итерационные величины окажутся неудачными. Вероятность второго исхода обычно велика, так как в равновесии числа молей компонентов различаются в тысячи и более раз.

Проблема сходимости разрешается двумя приемами:

1) переходом в пространство логарифмов заменой переменных:

$$x_i = \ln(M_i), \quad x_r = \ln(M_r), \quad y = \ln(RT/V);$$

2) использованием метода демпфирующих ограничений на величину приращений, в котором приближения очередного шага формируются из результатов двух предыдущих итераций.