

Санкт-Петербургский государственный университет

М.В. Чарыкова, В.Г. Кривовичев

**ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕРМОДИНАМИКИ ДЛЯ ГЕОЛОГОВ**

Учебное пособие

**Санкт-Петербург
2025**

УДК 549
ББК 24.53
К82

Рецензенты:

д-р хим. наук, профессор *Е. В. Сивцов* (СПбГТИ (ТУ)),
д-р геол.-мин. наук, профессор *Ш. К. Балтыбаев* (СПбГУ)

Рекомендовано учебно-методической комиссией
Института наук о Земле С.-Петербургского государственного
университета к использованию в учебном процессе основных
образовательных программ по направлению «Геология»

Чарыкова М.В., Кривовичев В.Г. Основы химической термодинамики для геологов: Учебное пособие. – СПБ: Изд-во Лема. – 196 С.

В пособии приведены теоретические основы химической термодинамики, необходимые для понимания принципов построения термодинамических моделей систем с участием водных растворов. Рассмотрены особенности приложения начал термодинамики и правила фаз к природным геологическим процессам, методы расчёта реакций минералообразования, приложение законов фазового равновесия к выявлению условий протекания геологических процессов. Детально изложены термодинамические методы для описания геохимических процессов, протекающих в природных системах.

Учебное пособие рассчитано на студентов бакалавриата, магистрантов и аспирантов, специализирующихся в области минералогии, геохимии и экологии.

© ~~М.В. Чарыкова, 202~~ 
~~В.Г. Кривовичев~~

© ~~С.-Петербургский~~
~~гос. университет~~, 2025

Предисловие

Термодинамика изучает относительные уровни энергии и передачу энергии между системами и между различными состояниями вещества. Подобные процессы встречаются практически в любой отрасли науки, поэтому термодинамика является одной из основ любой предметной области естествознания. Вместе с тем, различные научные дисциплины акцентируют своё внимание на определённых разделах термодинамики. Так, текст по термодинамике для физиков отличается от текста по термодинамике для химиков, биологов или инженеров-механиков. Процессы и последствия распределения элементов в минералах и горных породах в различных физико-химических средах в той или иной степени затрагивают все разделы геологии. Поэтому для студентов, изучающих геологические дисциплины, необходимы достаточные знания в области химической термодинамики. Настоящее учебное пособие – попытка удовлетворить эту потребность. Оно охватывает основные разделы химической термодинамики и предназначено для использования при изучении вводных дисциплин на уровне бакалавриата/магистратуры, целью которых является приложение методов термодинамики для анализа условий протекания химических реакций природного минералообразования, а также для обеспечения необходимой подготовки для более продвинутых курсов по минералогии, петрологии и геохимии.

Основы термодинамики и приёмы расчёта минеральных равновесий освещены в ряде специальных руководств (Керн, Вайсброд, 1966; Булах, 1968, 1974; Вуд, Фрейзер, 1981; Булах, Кривовичев, 1985; Булах и др., 1995; Жариков, 2005; Чарыкова, Кривовичев, 2012), целью которых является изложение методов термодинамики в приложении к задачам геологии и минералогии. Однако эти книги по своему объёму и содержанию не соответствуют современным программам студенческих курсов и, кроме того, стали библиографической редкостью. Очень хорошие руководства В.В. Доливо-Добровольского (2000), В.В. Доливо-Добровольского и Ю.Л. Гульбина (2002) также не вполне отвечают программам курсов. Кроме того, они были выпущены малым сразу же разошедшимся тиражом и стали практически недоступны для студентов.

Необходимость знаний основ химической термодинамики вытекает из ключевой задачи геологии – установление происхождения геологических явлений или объектов. Это в первую очередь отно-

сится и к минералогии, и геохимии как наукам, изучающим минералы и условия их образования в природе. Приложение методов термодинамики к минералогии и геохимии позволяет перевести геологические наблюдения и факты на физико-химический язык, выразить их в виде определённых строгих соотношений физико-химических параметров. Основная задача пособия – получение теоретических знаний по химической термодинамике, без которых невозможно грамотно интерпретировать результаты термодинамических расчётов и построения физико-химических диаграмм. Неправильное использование методов термодинамики при интерпретации природных процессов часто порождает две крайности. С одной стороны, относительная простота и доступность термодинамических вычислений (особенно с помощью компьютерных программ) приводит к поверхностной трактовке наблюдаемых явлений, а с другой – несоответствие природных данных и результатов термодинамического моделирования часто порождает скептицизм и неверие в возможности приложения подобных методов к решению геологических задач. Поэтому, прежде чем приступить к физико-химическому анализу природных систем, необходимо не только освоить теоретические основы химической термодинамики, но и тщательно изучить природный материал минералого-петрографическими методами и чётко сформулировать задачу исследований.

В первых разделах предлагаемого учебного пособия рассмотрены основные начала термодинамики, а также особенности применения правила фаз к природным минеральным системам. В последующих главах даны теоретические основы анализа различных реакций минералообразования с участием минералов постоянного и переменного состава.

В пособии не приведены методы и приёмы термодинамического анализа природных химических реакций в различных по своей химической и физической сущности минералообразующих процессах. Эти вопросы составят содержание отдельного руководства.

Авторы будут благодарны читателям за все критические замечания и советы по содержанию пособия, за замеченные ошибки, погрешности и недостатки, а также за пожелания по улучшению содержания книги. Просим направлять эти сведения Владимиру Герасимовичу Кривовичеву (e-mail: vkrivovi@yandex.ru) или Марине Валентиновне Чарыковой (e-mail: m-char@yandex.ru)

Введение

*Это единственная физическая теория
универсального содержания,
относительно которой я убеждён,
что в рамках применимости ее
основных принципов она
никогда не будет опровергнута
(А. Эйнштейн).*

Термодинамика – это раздел физики, в котором изучаются физические и химические явления, сопровождаемые выделением или поглощением энергии или изменением температуры. Термодинамика в своей основе наука о температуре, теплоте и о превращениях теплоты и работы друг в друга. В соответствии с последним разделом науки и названа — от греческих слов «терме» и «динамис». Первое слово означает «теплота»; вторым словом раньше выражали различные понятия: силу и работу.

Приложение общих положений и методов термодинамики к анализу систем, в которых протекают химические реакции и происходят фазовые превращения, составляют предмет **химической термодинамики**. Основные вопросами химической термодинамики, которые рассматриваются в настоящей работе, являются:

- определение условий и возможности самопроизвольного протекания химической реакции;
- выяснение условий, при которых различные химические вещества (например, реагенты и продукты реакции) или различные фазы одного и того же вещества (т.е., полиморфные модификации или агрегатные состояния) могут находиться в равновесии;
- количественная оценка энергетических эффектов, которые сопровождают химические реакции.

Применяя обычную терминологию, предмет термодинамики можно предварительно определить как область физических явлений, в которой существенную роль играет теплота и температура. Классическая равновесная термодинамика имеет дело только с частью этой области. Она ограничивается рассмотрением состояний равновесия и таких изменений состояний, которые представляют собой непрерывную последовательность равновесных состояний (квазистатические изменения состояний). Такие изменения состояний, строго говоря, могут происходить только бесконечно медленно. Поэтому их

нельзя представить как функцию времени. В некоторых случаях нужно учитывать также существование нестатических изменений состояний, но они не являются собственно предметом данной теории. По этой причине для названия этой науки неоднократно предлагали термин "термостатика", однако он не привился.

Перед тем, как перейти к рассмотрению основных понятий термодинамики, ее основных законов и соотношений, отметим некоторые важные особенности, которые нужно всегда иметь в виду при применении методов термодинамического моделирования.

1. Термодинамика является *дедуктивной* наукой. Исходя из некоторых весьма общих закономерностей и применяя их к частному случаю, она путём математических преобразований получает специфические, присущие именно данному явлению соотношения.

2. Классическая термодинамика является наукой *макроскопической*. Она оперирует только макроскопическими величинами, т. е. такими, которые могут быть либо непосредственно измерены на опыте, либо вычислены при помощи других физических величин, непосредственно измеряемых на опыте. В классической термодинамике не рассматривается атомная структура материи, вследствие чего она используют величины, которые могут быть определены только для макроскопической системы. Это обусловлено тем, что одни из основных понятий термодинамики – теплота и температура – не применимы к отдельным частицам (атому, молекуле, протону, электрону) или к их небольшому числу и имеют смысл только для тел, которые состоят из очень большого количества частиц. Этому условию удовлетворяют даже тела, геометрические размеры которых незначительны: достаточно вспомнить, что при нормальных условиях (т. е. когда давление равно одной атмосфере, а температура – 0°C) в одном кубическом миллиметре газа содержится $2.685 \cdot 10^{16}$ молекул. Являясь макрофизической наукой, термодинамика оперирует величинами, определяющими вещество как целое – такими как давление, температура, объём и т. п.

3. В основе термодинамического аппарата лежит закон сохранения и превращения энергии, который является наиболее общим законом природы. Этот закон представляет собой естественнонаучное выражение неуничтожаемости, несоторимости энергии и способности взаимного преобразования одного вида энергии в другой. Достоверность выводов термодинамики, всех её уравнений и зависимостей, равна достоверности закона сохранения энергии. Однако

характерным для термодинамики является не то, что в ее основе лежит этот универсальный закон природы – в настоящее время все современное естествознание покоятся на этом законе. Характерным для термодинамики является то, что она привлекает закон сохранения и превращения энергии в специфической, присущей только термодинамике форме – в форме уравнения первого начала термодинамики. Закон сохранения и превращения энергии, выраженный в этой форме, позволяет установить непосредственную связь между физическими величинами, характеризующими влияние разнородных воздействий на некоторое материальное тело, свойства которого являются объектом исследования, или на некоторую систему, в которой происходят процессы, подлежащие изучению.

4. В термодинамике нет производных по времени и по координатам физического пространства, так как чаще всего термодинамические величины в состоянии равновесия не являются функциями пространственных координат. При этом системы, рассматриваемые в термодинамике, необязательно должны быть гомогенными (пример, система жидкость – пар или твёрдое тело – жидкость), однако пространственное расположение гомогенных областей, как правило, не имеет значения. Ситуация несколько меняется, если учитывать влияние внешних полей (гравитационного, электрического и магнитного) или границ раздела, но эти случаи являются частными и оговариваются особо. Термодинамика дает описание процессов, протекающих в материальных телах на основе понятия о состоянии макроскопического равновесия. Поэтому время как параметр, характеризующий интенсивность (температура) процесса, не входит в уравнения термодинамики, и это исключает возможность временного описания процессов.

«Иногда в литературе можно встретить несколько скептическое отношение к возможностям термодинамического анализа природных геохимических процессов. ... возражение состоит в том, что, поскольку природные процессы неравновесны и необратимы, для их анализа классическая термодинамика, изучающая равновесные процессы, непригодна и должна быть заменена термодинамикой неравновесных процессов. Это возражение основано на недоразумении. Различие между классической термодинамикой и термодинамикой неравновесных процессов отнюдь не в том, что первая изучает только равновесные процессы, а вторая - неравновесные.

Законы классической термодинамики и их следствия охватывают как равновесные, так и неравновесные процессы, но классическая термодинамика не рассматривает кинетику процессов, время в её уравнения не входит. Термодинамика неравновесных процессов более глубоко проникает в механизм физико-химического процесса, анализируя его во времени, в динамике, что позволяет дать более полную и многостороннюю картину изучаемого явления. Однако термодинамика неравновесных процессов отнюдь не отвергает законов и выводов классической термодинамики, как высшая математика не отвергает правил элементарной алгебры и арифметики» (Доливо-Добровольский, 2000, с.7).

5. Математический аппарат классической термодинамики, кроме некоторых специальных случаев, достаточно прост. Он ограничивается методами частного дифференцирования и обычными дифференциальными уравнениями простого типа. В противоположность этому основные понятия термодинамики довольно абстрактны, и в этой абстрактности, собственно, и заключена трудность в их усвоении.

В этом пособии мы ограничим наше внимание основными концепциями и приложениями классической равновесной термодинамики, относящимися к состояниям равновесия и обратимым процессам (процессам, которые протекают с бесконечно малыми шагами, так что равновесие может поддерживаться на каждом шаге), с основной целью установления критериев для определения осуществимости или спонтанности данного химического процесса (трансформации). Неравновесная термодинамика, имеющая дело с необратимыми процессами – процессами, протекающими с конечной скоростью, – не будет обсуждаться в этой книге.

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

1.1. Система

Под *системой* в термодинамике понимают ограниченный каким-либо образом макроскопический материальный объект (совокупность тел, одно тело или даже его часть), который составляет предмет исследования и изучается термодинамическими методами. Примеры систем – гранитный массив, образец горной породы, минерал, газово-жидкое включение в минерале, раствор в колбе, расплав в тигле и т.д. Но это могут быть и значительно более сложные объекты – например, моделируемый геологический объект в целом. Все тела за пределами системы называют окружающей средой. Эти тела могут отдавать системе (или получать от неё) энергию в виде тепла, или они могут быть источниками сил (их называют внешними силами), действующих на систему и совершающих работу. Подробно поведение окружающей среды и происходящие в ней изменения при термодинамическом анализе не рассматриваются. Система отделяется от окружающей среды *контрольной поверхностью*, которая может быть вполне конкретной или условной, мысленной. Например, рассматривая процесс кристаллизации остаточного пегматитового расплава, можно мысленно выделить в массе расплава некоторый небольшой объем и принять его за систему. Тогда окружающая этот объем масса такой же магмы будет выступать в качестве внешней среды.

Термин "система" употребляется также в несколько иных смыслах. Так для обозначения совокупности конкретных систем, ограниченных определённым химическим составом (система $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ и т. п.), или для обозначения совокупности видообразующих элементов (минеральная система). Однако из текста всегда должно быть понятен смысл термина "система" в каждом конкретном случае.

Система может обмениваться с окружающей средой энергией в виде тепла и/или в виде работы, а мерами передаваемой энергии являются количество теплоты и количество работы. Часто говорят, теплота (или работа) подводится к системе или отводится от нее. Однако это не совсем строгое выражение и, употребляя его, не следует забывать, что подводится и отводится не теплота и работа, а энергия. Бу-дучи формами обмена энергией (формами взаимодействия) системы с окружающей средой, теплообмен и работа не могут быть связаны с каким-либо определенным состоянием системы, в отличие от таких величин, как, например, давление, температура, внутренняя энергия. Поэтому следует избегать употребления таких выражений, как "тепло содержится" или "запас тепла".

По характеру взаимодействия системы с окружающей средой выделяют *изолированные, закрытые (замкнутые) и открытые* системы.

Изолированная система не обменивается с окружающей средой энергией и веществом (в частности, не может совершать работу). Она имеет постоянную энергию и состав, так как ничто не поступает извне и не переходит в окружающую среду. Естественно, что изолированные системы, не встречаются в природе, потому что там нет таких непроницаемых и жёстких границ. Понятие об изолированной системе есть научная абстракция, играющая, однако, весьма большую роль в термодинамике.

Отдельно отметим *адиабатную систему*, которая исключает лишь тепловое взаимодействие с внешней средой. Однако в отличие от изолированной системы она может взаимодействовать с внешней средой механически, меняя свой объем.

Закрытая система может обмениваться со средой энергией в виде тепла и/или в виде работы (например, механической), т.е. она может нагреваться (или охлаждаться), а также может изменять свой объём. При этом границы закрытой системы непроницаемы для вещества – она не может обмениваться веществом с окружающей средой. Подобная система имеет постоянную массу и состав, но может

иметь в результате теплообмена и воздействия внешних сил различные уровни энергии. В природе полностью закрытых систем нет, все природные системы в той или иной степени открыты. Однако иногда природные системы могут лишь весьма незначительно отличаться от полностью закрытых систем. Например, реликты минералообразующих сред в минералах (расплавные и газово-жидкие включения) являются примерами систем, весьма близких к полностью закрытым.

Открытая система может обмениваться с окружающей средой энергией (во всех формах) и веществом. Системы могут быть открытыми полностью или частично (по некоторым компонентам). В дальнейшем мы рассмотрим этот случай более подробно – в применении к природным системам с вполне подвижными компонентами.

Физически однородные системы, имеющие одинаковые физические свойства во всех своих частях, называются *гомогенными* (например, смеси различных газов, жидкые и твёрдые растворы или совокупность кристаллов одного и того же вещества). Системы, состоящие из нескольких однородных частей с разными физическими свойствами, называются *гетерогенными* (например, полиминеральные горные породы, вода в равновесии со льдом, насыщенный раствор в равновесии с осадком, кристалл с твёрдыми или газово-жидкими включениями).

1.2. Понятие фазы

Фаза – это физически однородная (гомогенная) часть системы или совокупность таких тождественных частей, ограниченных поверхностями раздела, на которых скачком меняются их химический состав и/или физические свойства (кристаллическая структура, плотность, твёрдость и т.д.). Форма, ориентация и положение фазы относительно других фаз не имеют значения, так что одна фаза может быть рассредоточена внутри системы. Например, индивиды кварца в граните представляют собой единую фазу, независимо от того, сколько в нём отдельных зёрен кварца. Кроме того, каждая фаза

описывается строго индивидуальным уравнением состояния (подробнее – см. ниже). Фазы могут иметь как постоянный, так и переменный состав (жидкие и твёрдые растворы, газовые смеси). Минералы представляют собой твёрдые фазы, образующиеся в природных условиях.

Не следует путать с фазами агрегатные состояния вещества, поскольку агрегатных состояний всего четыре (твёрдое, жидкое, газообразное и редко встречающаяся в природе плазма – ионизированный газ), а фаз даже у одного вещества в одном и том же агрегатном состоянии может быть несколько. Большинство веществ могут находиться, по крайней мере, в трех агрегатных состояниях: твёрдом, жидким и парообразном. В дополнение к этому, многие твёрдые вещества существуют в различных формах, имеющих одинаковый химический состав и различную кристаллическую структуру; они называются полиморфами. Например, сульфид цинка может существовать в двух полиморфных модификациях (сфалерит и вюрцит), которые являются двумя различными фазами, поскольку они имеют различные термодинамические свойства. Наглядным примером является оксид кремния (SiO_2), который при температурах ниже 571°C кристаллизуется в виде α -кварца, в интервале $571\text{--}870^\circ\text{C}$ устойчив β -кварц, затем тридимит ($870\text{--}1470^\circ\text{C}$), ~~кристаболит~~ ($1470\text{--}1713^\circ\text{C}$) и расплав (1713°C). В то же время, правый и левый α -кварц представляют собой одну и ту же фазу, поскольку все их свойства (кроме направления вращения плоскости поляризации, которое не является термодинамическим свойством) совершенно одинаковы.

1.3. Компоненты системы

Каждая фаза гетерогенной (неоднородной) системы построена из компонентов. Выбор компонентов достаточно произведен – они могут представлять собой как химические элементы, так и различные химические соединения. Особо отметим, что в химической термодинамике компонентами называют не общее число составляющих систему веществ, а такое их число, которое достаточно для выражения состава любой фазы системы.

В системе CaO , CO_2 и CaCO_3 образуется соединение CaCO_3 по реакции $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$. За независимые компоненты в этой системе можно принять CaO и CO_2 , а CaCO_3 рассматривать как продукт их соединения. С равным правом за компоненты можно принять CaO и CaCO_3 , а CO_2 считать продуктом термической диссоциации CaCO_3 . Или же за компоненты можно принять CO_2 и CaCO_3 , а CaO считать продуктом термической диссоциации CaCO_3 . Таким образом, в рассматриваемой системе число компонентов строго равно 2, но выбор их произволен (CaO и CO_2 , CaO и CaCO_3 , CO_2 и CaCO_3).

Независимые компоненты (далее просто компоненты): *вещества, которые, будучи взяты в наименьшем количестве, достаточны для образования каждой фазы системы в любом количестве и в любом составе.* Более строго можно сказать так: компоненты – это индивидуальные вещества системы, массы которых можно изменять независимо (от масс других веществ). Компонентами, в принципе, могут быть молекулы, ионы, свободные радикалы (короткоживущие частицы с неспаренными электронами) или любые их сочетания. Набор их вполне произволен (вариативен). Число же компонентов системы вполне определено (инвариантно).

По числу компонентов различают системы однокомпонентные, двухкомпонентные (*двойные системы*), трёхкомпонентные (*тройные системы*) и т.д.

Для компонентов характерно то, что масса каждого из них в системе не зависит от массы других компонентов (можно независимо вводить их в систему и выделять из неё). Поэтому в системах, в которых составляющие их вещества вступают в химические реакции, число компонентов определяется разностью между числом составляющих веществ и числом независимых химических реакций.

Выделение компонентов системы и корректное определение их числа обусловлено конкретным состоянием системы, т.к. зависит от химических реакций, которые протекают внутри системы и при ее взаимодействии с внешней средой.

Например, система H_2 , O_2 и H_2O при комнатной температуре и нормальном давлении является трёхкомпонентной, но при определённых условиях, когда протекает химическая реакция $2H_2 + O_2 = H_2O$, число компонентов становится равным двум.

Отметим, что выделение компонентов, хотя и представляется несколько формальной операцией, тем не менее, отражает в большинстве случаев глубокую сущность режима компонентов при формировании систем. В сложных минеральных системах в качестве компонентов обычно выступают оксиды или элементы (последние обязательно при окислительно-восстановительных процессах в системах), или ионы (в системах, содержащих растворы электролитов).

1.4. Термодинамические параметры состояния системы

Прежде всего, дадим определение *равновесия* как состояния, к которому самопроизвольно стремится система, полностью изолированная от внешнего мира. Эволюция произвольного состояния системы к состоянию равновесия происходит в результате необратимых процессов; в состоянии равновесия эти процессы прекращаются. Таким образом, неравновесное состояние – это состояние, в котором неравновесные процессы вынуждают систему эволюционировать к состоянию равновесия.

Системы, находящиеся в равновесии, обладают измеряемыми свойствами. Свойством системы является любая величина, которая имеет фиксированное и неизменное значение в равновесной системе, например температура, давление, **масса** и т.д. При переходе системы из одного равновесного состояния в другое её свойства претерпевают изменения, которые не зависят от пути, по которому осуществляется этот переход, а определяются только выбранными состояниями.

Таким образом, можно определить *равновесие* как состояние, в котором термодинамические параметры не зависят от времени.

Забегая вперёд отметим, что ссылка в приведенном выше определении на “*состоиния равновесия*”, а не на “*стабильные состояния*

равновесия” является преднамеренной, поскольку до тех пор, пока метастабильные состояния равновесия неизменны, они будут иметь фиксированные значения переменных состояния. Например, и алмаз, и графит в условиях земной поверхности обладают определёнными свойствами, хотя одна из этих фаз является метастабильной. Подробнее виды равновесия (в том числе стабильное и метастабильное) будут рассмотрены в одном из следующих параграфов.

Термодинамическими параметрами состояния (или просто параметрами состояния) будем называть набор переменных, характеризующих состояние системы при равновесии. Далее состояние системы при равновесии будем называть просто состоянием.

Если изменение параметра зависит только от начального и конечного состояния системы и не зависит от пути протекания процесса, такой параметр является *функцией состояния* системы. Функции состояния связаны между собой уравнениями состояния. Простейшее из них – уравнение состояния идеального газа.

Параметрами простых термодинамических систем, т.е. таких, в которых происходят только тепловые, механические и химические процессы, являются температура (T), давление (P), объем (V), энтропия (S), числа молей (или массы) компонентов (n_1, n_2, \dots т.д.) и их химические потенциалы (μ_1, μ_2, \dots и т.д.).

1.4.1. Интенсивные и экстенсивные параметры состояния системы

Перечисленные выше параметры являются макроскопическими; они имеют смысл только при рассмотрении большого числа частиц.

Различают экстенсивные и интенсивные параметры.

Экстенсивные параметры зависят от массы системы (точнее сказать, строго пропорциональны последней). К ним относятся, в первую очередь, объем и массы (или числа молей) компонентов. Очевидно, что объем системы равен сумме объемов слагающих её фаз, масса компонента в системе складывается из масс компонентов в отдельных частях системы и т.д., т.е. экстенсивные параметры об-

ладают свойством аддитивности. Экстенсивным параметром является также энтропия. Экстенсивные параметры иногда называют координатами состояния системы или параметрами ёмкости (см. п. 1.4.2).

Интенсивные параметры не зависят от общего размера системы, от её массы. К ним относятся температура, давление, химические потенциалы компонентов. Например, если к одному литру воды с температурой 20°C добавить литр воды с температурой 20°C, то мы получим 2 литра воды с температурой 20°C. Интенсивные параметры иногда называют также параметрами напряженности или потенциалами (см. п. 1.4.2).

1.4.2. Координаты состояния и параметры напряженности (потенциалы)

Существует другой, ~~не формальный~~ принцип, который позволяет из всех параметров системы выделить физические величины, выполняющих определенную роль в процессе обмена энергией между системой и окружающей средой.

Координаты состояния системы. Прежде всего, выделим те физические величины, по значению которых можно судить о наличии взаимодействия между системой и средой. Накопленный опыт показывает, что каждой форме обмена энергией между системой и средой соответствует своя, специфическая величина, которая обязательно изменяется при наличии обмена энергией в данной форме и остаётся постоянной при отсутствии взаимодействия данного рода. Чрезвычайно важно является то, что эти специфические величины не изменяются под воздействием других, «чужих» данной величине, формах обмена энергией.

Следовательно, выделив группу величин и наблюдая за их поведением, можно не только установить наличие взаимодействий системы с окружающей средой, но и определить род этих взаимодействий, т.е. определить форму, в которой происходит обмен энергией.

Экстенсивные параметры, изменяющие свое значение при наличии обмена энергией в определённой форме и сохраняющие свое

значение при отсутствии этой формы обмена энергией (хотя бы обмен энергией в иных формах и происходил), называются **координатами состояния системы**. Изменение соответствующей координаты состояния является признаком наличия взаимодействия данного рода. Отсюда следует, что каждому состоянию системы в условиях равновесия (равновесному состоянию) отвечает определённая совокупность значений координат состояния, которые могут оставаться неизменными сколь угодно долго (пока в окружающей среде не возникают изменения, приводящие к нарушению равновесия). Очевидно, справедливо и обратное утверждение – заданной совокупностью значений координат вполне определяется равновесное состояние системы. Полезно подчеркнуть, что рассматриваемое соответствие является взаимно однозначным: если существенные координаты выбраны правильно, данным значениям координат отвечает только одно физически возможное равновесное состояние системы.

Рассмотрим теперь признаки, по которым можно установить координаты состояния системы при обмене энергией между системой и окружающей средой. Наиболее просто обнаруживается координата состояния, соответствующая обмену энергией в механической форме. Обмен между *термомеханической системой* (например, представляющей собой газообразное вещество) и окружающей средой в виде механической работы обязательно связан с изменением *объёма системы*. Аналогично при преобразовании глинистых пород в кристаллические сланцы происходит уменьшение объёма системы. Наглядным примером является также и превращение силлиманита в кианит при повышении давления (при $T = \text{const}$). Следовательно, **механической координатой состояния является объём термодинамической системы**.

Также несложно установить и координату состояния, соответствующую обмену энергией в химической форме. Обмен энергией в ходе химических реакций и фазовых превращений сопровождаются изменением количеств компонентов системы, принимающих уча-

стие в этих процессах. В закрытой системе массы компонентов постоянны. В ходе химической реакции масса одних компонентов в той или иной фазе увеличивается за счёт уменьшения массы этих компонентов в другой фазе. При этом постоянство масс компонентов в каждой отдельной фазе свидетельствует об отсутствии химических или фазовых превращений в системе. Следовательно, **химической координатой состояния** является **количество вещества (или масса) отдельных компонентов**. В химической термодинамике принято характеризовать количество вещества числом молей данного вещества.

В рассмотренных случаях роль объёма и массы (числа молей) как координат состояния системы настолько очевидна, что именно изменение этих величин положено в основу определения соответствующего рода взаимодействия. Так, механическая работа есть передача энергии при изменении объёма системы, а химическое превращение есть изменение количества определённого компонента данного вещества (например, минерала) за счет перехода его в другое вещество (минерал).

Несколько сложнее обстоит вопрос с координатой состояния, которая отвечает тепловому взаимодействию. Величина, обладающая всеми свойствами **тепловой координаты состояния**, была установлена в 1856 г. Р. Клаузиусом и названа им **энтропией**. Понимание физического смысла энтропии затруднено тем обстоятельством, что её величина не может быть измерена экспериментально (в термодинамике используется ряд величин, не поддающихся непосредственному измерению с помощью приборов). Однако существование и свойства энтропии подтверждаются опытом её применения: все термодинамические выражения, в которых используется энтропия, приводят к результатам, находящимся в соответствии с непосредственными измерениями. Более чем 160-летний опыт использования понятия энтропии в термодинамике подтверждает правильность представления о ней как о тепловой координате состояния, т.е. как о физической величине, изменение которой однозначно связано с наличием обмена энергией в форме теплоты.

Параметры напряжённости (потенциалы). Теперь, в дополнение к координатам состояния введём группу связанных с ними интенсивных параметров, которые, как отмечалось выше, в термодинамике иногда называют также параметрами напряженности, или потенциалами, с помощью которых можно в строгой форме установить как условия равновесия системы, так и характер его нарушения. Для этого каждому воздействию данного рода и, следовательно, каждой координате состояния сопоставим ту физическую величину, которая принимает одинаковые значения для обоих (внешнего и внутреннего)-взаимно уравновешивающихся воздействий. Таким образом, равенство потенциалов, внутреннего (система) и внешнего (окружающая среда), есть условие, необходимое и достаточное **условие** для равновесия. В условиях неравновесного взаимодействия потенциалы системы и окружающей среды должны иметь различные значения.

Итак, мы видим, что причиной возрастания или убывания соответствующей координаты состояния является разность потенциалов. В этом смысле можно сказать, что под действием разности потенциалов происходит изменение координаты состояния.

Таким образом, под потенциалом в данном случае понимают физическую величину, различие значений которой внутри системы и в окружающей среде приводит к возникновению обмена энергией. Каждой форме обмена энергией соответствует свой потенциал.

Передача энергии в форме механической работы возникает только в том случае, если давления, действующие на границе системы изнутри и извне, не равны друг другу. Отсюда следует, что **механическим потенциалом является давление.**

Тепловое взаимодействие осуществляется вследствие различия в температурах системы и окружающей среды. Следовательно, **температурным потенциалом является температура.**

В отличие от давления и температуры, роль которых как причин механического и теплового взаимодействия наглядна и очевидна, количественная мера величины, которая обуславливает возникновение химического или фазового превращения, оказывается скрытой

от непосредственного наблюдения и восприятия. В 1875 г. У. Гиббс ввёл в термодинамику величину, характеризующую причину химических и фазовых превращений, назвав её *химическим потенциалом*. Как и энтропию, величину химического потенциала нельзя непосредственно измерить каким-либо прибором, однако ее, можно вычислить через другие, измеряемые физические величины.

Итак, потенциалы являются теми физическими величинами, различие в значениях которых в термодинамической системе и в окружающей среде является причиной возникновения обмена энергией в той форме, которая соответствует каждому из потенциалов.

1.5. Формы обмена энергией

Приведенные в предыдущих разделах определения показывают, что различные по своей природе процессы характеризуются парами сопряжённых интенсивных (потенциалы) и экстенсивных (координаты состояния) параметров:

- тепловые процессы – температура (потенциал, интенсивный параметр) и энтропия (координата состояния, экстенсивный параметр);
- механические процессы – давление (потенциал, интенсивный параметр) и объем (координата состояния, экстенсивный параметр);
- химические процессы в многокомпонентных системах – химический потенциал компонента (потенциал, интенсивный параметр) и его масса, или число молей (координата состояния, экстенсивный параметр).

Важно, что произведение сопряжённого интенсивного параметра на экстенсивный представляет собой определённую форму энергии, которой система может обмениваться со средой. Размерность этой энергии соответствует джоулям (Дж), например:

- тепловая энергия: $E_{\text{тепл}} = ST$;
- механическая энергия (механическая работа): $E_{\text{мех}} = PV$;
- химическая энергия (химическая работа по переносу компонентов или энергия, выделяемая в химических процессах): $E_{\text{хим},i} = \mu_i n_i$,

где T – температура, измеряемая в кельвинах, К; P – давление, измеряемое в паскалях, Па, или Н/м²; V – объём, м³; S – энтропия, Дж/К; μ_i – химический потенциал i -го компонента, Дж/моль; n_i – число молей i -го компонента.

Таким образом, мы видим, что число термодинамических параметров в общем случае невелико – $T, P, V, S, \mu_1, \dots, \mu_k, n_1, \dots, n_k$, т.е. $(4+2k)$, где k – число компонентов системы. Ситуация усложняется, если учитывать влияние внешних полей (электрического и магнитного) или границ раздела фаз в системе. В этих особых случаях появляются дополнительные пары сопряжённых интенсивного и экстенсивного параметров – например, сила поверхностного натяжения и площадь поверхности раздела фаз, разность потенциалов и электрический заряд и т.д.

1.6. Термодинамические процессы

Процессы – это изменения в реальном мире. В геологии это могут быть, например, магматические, гидротермальные или метаморфические процессы. Примерами термодинамических процессов могут служить химические реакции, протекающие внутри одной фазы или с участием нескольких фаз. Так, природные процессы минералообразования представляют собой реакции между минералами и растворами (жидкими и газообразными). Минералы также чаще всего имеют переменный состав, представляя собой твёрдые растворы.

Химическая реакция – это один из видов термодинамических процессов, но есть и другие – например, такие фазовые превращения как плавление, кристаллизация, растворение, испарение, полиморфные переходы.

Вообще под *термодинамическим процессом* будем понимать всякое изменение в системе, связанное с изменением хотя бы одного из термодинамических параметров. Например, простое нагревание или охлаждение системы также является процессом в соответствии с нашим определением.

Процессы могут быть **самопроизвольными и несамопроизвольными**. Самопроизвольные процессы протекают в системе без вмешательства извне, т.е. со стороны окружающей среды. К ним относятся, например, диффузия, теплопередача или любые другие процессы, приближающие систему к равновесию. Они могут происходить как в изолированной системе, так и сопровождаться выделением или поглощением энергии из окружающей среды. Несамопроизвольные процессы не могут протекать без вмешательства извне и, следовательно, не могут происходить в изолированной системе.

Процессы могут быть **обратимыми и необратимыми**. Необратимыми являются процессы, по окончании которых систему и окружающую среду нельзя одновременно вернуть в первоначальное состояние. После протекания обратимого процесса, наоборот, и систему, и окружающую среду можно вернуть в первоначальное состояние, при этом в ходе обратного процесса система проходит те же промежуточные состояния, но в обратном порядке, а внешняя среда остаётся неизменной. Такие идеализированные процессы, хотя и не реализуются в действительности, могут лишь бесконечно мало отличаться от реальных процессов. Поэтому во многих моделях реальные процессы заменяются обратимыми – например, нагрев кристалла, а затем его обратное охлаждение, или расширение газа, а затем сжатие его до исходного состояния.

Наконец, различают **равновесные и неравновесные** процессы. Неравновесные процессы протекают в системе, в которых начальное состояние неравновесное (например, не одинаковы температура и давление в различных частях системы). Равновесные процессы осуществляются при изменении внешних условий, определяющих состояние системы. При изменении внешних условий изменяются термодинамические параметры внутри системы, и она приходит в новое состояние равновесия, отвечающее новым условиям. Таким образом, равновесный процесс – процесс перехода системы из одного состояния равновесия в другое, столь медленный, что промежуточные состояния можно рассматривать как равновесные.

Равновесные и обратимые процессы представляют собой предельные, идеальные случаи; они могут протекать только с бесконечно малой скоростью. Именно эти процессы изучает равновесная термодинамика. Процессы, происходящие в природных системах, разумеется, не являются в полной мере равновесными и обратимыми. Например, кристалл кварца, находящийся при температуре 25°C, можно нагреть до 50°C, однако сделать этот процесс равновесным невозможно, поскольку при нагревании кристалл, который изначально находится в состоянии равновесия при температуре 25°C, затем на некоторое время выходит из него и достигает равновесия уже в новых условиях, при измененной температуре. Однако, если проводить нагревание достаточно медленно (в идеале с бесконечно малой скоростью), этот неравновесный в целом процесс может быть представлен как последовательная цепь состояний равновесий, которые успевают установиться на каждом шаге изменения температуры. Здесь уместно привести слова Д.С. Коржинского (1973, с. 23): *"Состояние внутреннего равновесия или вернее сколь угодно близкое приближение к нему возможно и в находящихся в процессе изменения системах. Для этого нужно лишь, чтобы изменение внешних условий существования системы происходило более медленно, чем выравнивание интенсивных параметров внутри системы, так, чтобы вслед за изменением внешних условий в системе успевало установиться состояние равновесия, соответствующее внешним условиям в данный момент".*

Процессы, происходящие в природных системах, разумеется, не являются в полной мере равновесными и обратимыми, однако, как будет показано в дальнейшем, соотношения равновесной термодинамики во многих случаях могут быть успешно применены для их описания, даже количественного. Методологической основой такого применения являются принципы локального и частичного равновесия. В этом случае вместо предельного непрерывного представления системы (или непрерывного протекания процесса) используется дискретное приближение. Подробнее об этом будет сказано ниже.

1.7. Состояние равновесия

В термодинамических системах, то есть в наших моделях, равновесие определяется равенством интенсивных параметров (температуры, давления и химических потенциалов компонентов) во всех частях (фазах) системы, т.е. отсутствием градиентов потенциалов или неоднородностей любого рода. Природные системы часто только более или менее приближаются к этому состоянию, но, вероятно, никогда его не достигают (см., напр., Путнис, Мак-Коннел, 1983). Вместе с тем, применение термодинамических методов для анализа поведения природных процессов возможно для равновесных систем или систем приближающихся к равновесию.

В связи с этим очевидно, что необходимо выявить признаки (критерии), по которым можно было бы определить, находятся ли природные системы “в равновесии” или как близко они к нему приблизились.

На основании обобщения многочисленных наблюдений было установлено, что равновесные состояния в реальных системах обладают двумя признаками:

1. Ни одно из свойств находящейся в равновесии реальной системы не меняется со временем без воздействия извне.
2. Реальная система, находящаяся в равновесии, может быть выведена из этого состояния при незначительном воздействии одного или нескольких параметров, но со временем, при прекращении воздействия на систему она вернется в исходное состояние.

Эти критерии сформулированы так, чтобы их можно было использовать для оценки того, находятся ли природные системы в равновесии или нет. Наблюдения показывают, что многие системы действительно удовлетворяют этим критериям. Так, например, кристалл кварца в коллекции, очевидно, сегодня обладает точно такими же свойствами, как и много лет назад (определение 1). Если мы же слегка нагреем его и вернем в первоначальные условия, то он постепенно восстановит точно такую же температуру, размеры и так далее, какие у него были до того, как мы его разогрели (определение 2).

Любая система, имеющая градиенты температуры, давления или состава, будет стремиться изменяться таким образом, чтобы устранить эти градиенты, и не будет находиться в равновесии до тех пор, пока это не произойдет. Например, лед (минерал) при температуре +5°C не находится в равновесии с окружающим ее воздухом до тех пор, пока полностью не растает и не превратится в воду, которая будет в состоянии равновесия с окружающей средой.

1.7.1. Стабильное и метастабильное равновесие

Стабильный и метастабильный – термины, используемые для описания системы в ее самом низком равновесном энергетическом состоянии (стабильный) и в любом другом равновесном энергетическом состоянии (метастабильный), соответственно.

Можно проиллюстрировать это простой механической аналогией с мячом, находящемся на склоне холма с двумя впадинами, одна из которых располагается выше другой (рис.1.1). На вершине холма (1) шар находится в неустойчивом состоянии и небольшое изменение его положении снизит его потенциальную энергию. В точке (2) шар находится в положении равновесия, которое удовлетворяет обеим частям нашего определения – он останется там навсегда и вернется туда, если его потревожить, до тех пор, пока возмущение не будет слишком велико. Однако он не достиг состояния с наименьшей возможной потенциальной энергией, чем имел бы у подножия холма (3). Это и считается метастабильным состоянием равновесия. Для достижения своего наиболее стабильного состояния шар должен пройти через промежуточное, менее стабильное и более высокоэнергетическое состояние, которое действует как барьер до тех пор, пока не будет подведена некоторая избыточная энергия (энергия активации). Энергия активации позволит «вытолкнуть» шар из положения (2), он скатится вниз до состояния с наименьшей доступной энергией в точке (3), то есть до состояния стабильного равновесия. Заметим, что в положении (1) энергетический барьер отсутствует и считается, что шар (система) находится в неустойчивом состоянии,

оно не выдерживает второй части определения. Поэтому у нас остаётся только два типа равновесия: стабильное и метастабильное.

Наблюдения показывают, что стабильная форма вещества различна в разных условиях. Эти реакции, которые “застревают” в высокоэнергетическом состоянии, обычно являются не реакциями плавления/замораживания, а реакциями в твёрдом состоянии, то есть реакций, в которой минерал, имеющий одну кристаллографическую структуру, превращается в минерал, имеющий тот же состав, но с другой структурой.

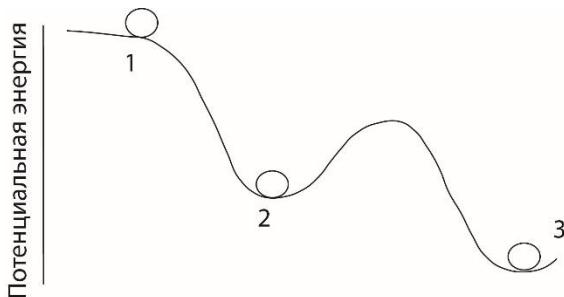


Рис. 1.1. Иллюстрация неустойчивого (1), метастабильного (2) и стабильного состояния (3)

Хорошим примером этого является реакция перехода алмаза в графит. Так, стабильной модификацией углерода в условиях земной поверхности является минерал графит, который при высоких температурах и давлениях, например, глубоко в мантии Земли, самопроизвольно превращается в алмаз. Однако, когда тектонические и магматические процессы возвращают алмаз на поверхность Земли, он (к счастью) не превращается обратно в графит, поэтому мы говорим, что алмаз является метастабильной формой углерода в условиях земной поверхности. Изменение свободной энергии углерода при переходе из состояния метастабильного (алмаз) в стабильное равновесие (графит) схематически представлено на рис. 1.2. Переход алмаза в графит сталкивается с энергетическим барьером (фазовый переход алмаз-графит), а поскольку в условиях земной поверхности алмаз не может преодолеть этот барьер (нет источника энергии), то

он остаётся в первоначальном метастабильном состоянии. Наименьшее приращение энергии, позволяющее преодолеть этот энергетический барьер, называется энергией активации перехода. Расчётные методы термодинамики позволяют предсказать или рассчитать, при каких условиях стабильны полиморфные модификации углерода.

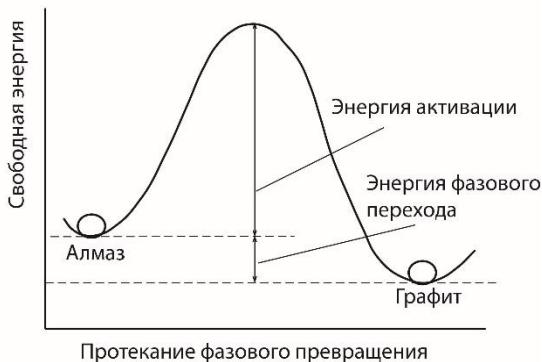


Рис. 1.2. Изменение свободной энергии при превращении алмаза в графит.

2. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Основные законы термодинамики (их называют началами) являются аксиомами. Они развивают некоторые понятия, взятые из опытных фактов. Например, понятия теплоты и температуры берутся в классической термодинамике из жизненного опыта. Появившись в связи с решением технических проблем (тепловые машины), впоследствии эти законы приобрели космологический характер: “Энергия Вселенной постоянна”, “Энтропия Вселенной стремится к максимуму” (гипотеза “тепловой смерти Вселенной”, выдвинутая в XIX в. Р. Клаузиусом).

2.1. Первое начало термодинамики

Энергия представляет собой общую меру различных форм движения материи. Соответственно формам движения материи выделяют различные виды энергии — механическую, химическую, электрическую и т.п. Всякая термодинамическая система в любом состоянии обладает некоторым запасом энергии. Основным термодинамическим понятием является внутренняя энергия системы, существование которой было доказано Р. Клаузиусом (1850).

2.1.1. Внутренняя энергия

Внутренняя энергия (U) включает кинетическую энергию хаотического (теплового) движения микрочастиц системы (молекул, атомов и т. д.) и потенциальную энергию взаимодействия этих частиц друг с другом (включая все виды движения молекул – поступательную энергию движения отдельных частиц, их вращательную энергию, колебательную энергию (возникающую при колебании длин связей и валентных углов ~~д~~ молекулах), электронную энергию (энергию электронов на соответствующих орбиталях), ядерно-спиновую энергию (энергию нуклонов – протонов и нейtronов, атомных ядер), а также энергию межмолекулярных взаимодействий (называемых

часто Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями по имени знаменитого голландского физика). Потенциальная и кинетическая энергии системы как целого определяются расположением и движением системы относительно окружающих ее тел и во внутреннюю энергию не включаются.

Энергию внутримолекулярного и внутрикристаллического взаимодействия, т.е. энергию взаимодействия атомов в молекуле и кристаллической решётке, часто называют *химической энергией*. Изменение этой энергии имеет место при химических превращениях. Для термодинамического анализа нет необходимости знать, из каких форм движения материи складывается внутренняя энергия. Запас внутренней энергии зависит только от массы и природы веществ, слагающих систему, и от её термодинамического состояния. Следовательно, внутреннюю энергию можно рассматривать как одну из характеристик этого состояния наравне с такими величинами, как, например, давление и температура. Другими словами, внутренняя энергия является функцией состояния системы.

Отсюда следует, что изменение внутренней энергии системы (ΔU) при переходе из одного состояния в другое не зависит от пути процесса, а определяется только разностью внутренних энергий системы в конечном (U_2) и начальном (U_1) состояниях:

$$\Delta U = U_2 - U_1, \quad (2.1)$$

где U_1 и U_2 внутренняя энергия системы в начальном и конечном состояниях, соответственно.

Если система не обменивается энергией с окружающей средой, т.е. является изолированной, то изменение её внутренней энергии равно нулю.

2.1.2. Формы передачи энергии в природных процессах

В соответствии с различными формами движения материи и различными видами энергии существуют различные формы обмена энергией (передачи энергии) – формы взаимодействия.

Работа (A). Это общее название объединяет, на самом деле, различные виды работ: механическую работу, работу электрических или магнитных сил, работу сил поверхностного натяжения и т.д. Величина каждой из них равна произведению соответствующего интенсивного параметра (потенциала) на приращение сопряженного экстенсивного параметра (координаты состояния), например:

- механическая работа $\Delta A_{\text{мех}} = -P\Delta V$ (P – давление, V – объем);
- работа по перемещению заряда в постоянном электрическом поле $\Delta A_{\text{эл}} = \varphi\Delta q$ (φ разность потенциалов, q – величина заряда);
- работа сил поверхностного натяжения $\Delta A_{\text{поверх}} = \sigma\Delta s$ (σ – сила поверхностного натяжения, s – площадь поверхности раздела фаз) и т.д.,

 где символ Δ обозначает бесконечно малое изменение функции первого порядка

Величина ΔA представляет собой сумму всех видов работ, однако обычно под ней понимается именно механическая работа, а остальные виды работ учитываются только в специально оговоренных случаях.

Особое значение для нас имеет величина, которую мы для наглядности назовем “химической работой” – это то приращение внутренней энергии, которое возникает в двух- и более компонентной системе за счет возрастания количества i -го компонента (в результате его привноса в систему извне или за счет перераспределения в ходе химической реакции). Такую “химическую” работу мы тоже учитываем в общей величине ΔA , она также равна (по аналогии с другими видами работ) произведению интенсивного параметра (потенциала) на приращение экстенсивного параметра (координаты состояния): $\Delta A_{\text{хим},i} = \mu_i\Delta n_i$, где μ_i – химический потенциал i -го компонента (подробнее об этой очень важной для термодинамического моделирования величине будет сказано ниже), n_i – число молей i -го компонента.

Теплота (Q). Форму обмена энергией, соответствующую хаотическому, беспорядочному, неорганизованному движению микрочастиц, составляющих систему, называют *теплообменом*, а количество энергии, переданное при теплообмене, называют *количеством теплоты* или просто *теплотой*. В связи с этим часто кинетическую энергию беспорядочного движения микрочастиц называют *тепловой энергией*, а такую форму движения материи – *тепловой*. Теплообмен не связан с изменением положения тел, составляющих термодинамическую систему, и состоит в непосредственной передаче энергии молекулами одного тела молекулам другого при их контакте.

Такой обмен энергией происходит между телами, имеющими разную температуру. Поскольку теплота является мерой энергии, ее количество измеряется в тех же единицах, что и энергия.

Следует заметить, что в литературе часто в одном термине “теплота” или “работа” совмещают два понятия: форму обмена энергией и количество энергии, переданной в этой форме. Часто говорят: теплота (или работа) подводится к системе или отводится от нее. Однако это не совсем строгое выражение и, употребляя его, не следует забывать, что подводятся и отводятся не теплота и работа, а энергия. Будучи формами обмена энергией (формами взаимодействия) системы с окружающей средой, теплообмен и работа не могут быть связаны с каким-либо определённым состоянием системы в отличие от таких величин, как, например, давление, температура, внутренняя энергия. Поэтому следует избегать употребления такого рода выражений, как “теплота содержится” или “запас теплоты”.

То, что подобные выражения широко используются, можно объяснить только историческими причинами. Дело в том, что первоначально в науке существовало представление о теплоте как о невесомой субстанции (теплороде), содержащейся в телах и способной перетекать при соответствующих условиях (при наличии разности температур) из одних тел в другие. Однако после установления природы теплоты и ее связи с движением частиц такие выражения потеряли смысл как не соответствующие действительной физической природе явлений.

2.1.3. Примеры формулировок первого начала термодинамики

Первое начало термодинамики, по сути, представляет собой закон сохранения и превращения энергии. В основе этого закона лежит принцип эквивалентности различных форм движения материи (видов энергии). Энергия, как известно, есть количественная мера всех форм движения материи и соответственно количественная мера способности системы производить работу. Было установлено, что различные формы движения материи (тепловая, механическая, электрическая, химическая и т.п.), количественными мерами которых являются количества соответствующих видов работ и теплоты, могут переходить в другие формы в строго определённых эквивалентных количествах, не зависящих ни от характера процесса преобразования, ни от условий протекания этого процесса. Так, в 1842 г. немецкий ученый Р. Майер показал эквивалентность теплоты и механической работы и определил численное значение механического эквивалента теплоты. В 1843 г. английский ученый Д. Джоуль провёл опыты, показавшие, что всегда требуется одна и та же механическая работа, чтобы нагреть на 1° определённое количество воды (так называемый принцип эквивалентности), подтвердившие эквивалентность теплоты и механической работы и давшие более точное значение эквивалента.

В середине XIX в. на основе установления эквивалентности различных форм движения материи было введено понятие внутренней энергии и сформулирован закон сохранения и превращения энергии. Энергия не возникает из ничего и не исчезает бесследно, она может лишь в различных формах переходить от одних тел к другим, но общее количество энергии в изолированной системе не изменяется ни при каких условиях. Применительно к термодинамической системе и окружающей среде, которые обмениваются энергией друг с другом, закон сохранения энергии утверждает, что изменение внутренней

энергии системы равно изменению энергии окружающей среды, взя-
тому с обратным знаком.

Первый закон термодинамики является, по существу, законом сохранения энергии, представленным в форме, удобной для термо-динамического анализа. В термодинамике изменение внутренней энергии системы выражается через количества теплоты и работы, которыми система обменивается с окружающей средой. Другими словами, изменение энергии окружающей среды выражается через количество теплоты, которое "отдается" окружающей средой системе и количество работ, которые "совершает" окружающая среда над системой. Для теплоты и работы примем следующее правило знаков: количество теплоты и работы будем считать положительным, если оно увеличивает внутреннюю энергию системы, т.е. когда теплота подводится к системе и когда работа "совершается" окружающей средой над термодинамической системой.

Первое начало термодинамики не доказывается (доказывается лишь эквивалентность его различных формулировок), но является результатом человеческого опыта. Такие законы называют законами природы.

Примеры формулировок первого начала термодинамики:

- теплота, подведенная к системе, расходуется на совершение работы и изменение внутренней энергии системы;
- бесконечно малое изменение внутренней энергии является полным дифференциалом;
- сумма количества теплоты и работы не зависит от пути про-цесса.

Исторически важны также формулировки, говорящие о невозможности создания вечного двигателя первого и второго рода (соответственно первое и второе начала), поскольку становление термодинамики как науки было тесно связано с теорией тепловых машин.

В этой формулировке первое начало термодинамики звучит так:

- невозможно построить машину, которая производила бы ме-ханическую работу, не затрачивая при этом эквивалентного количе-ства теплоты.

В этой связи заметим, что Эйнштейн говорил, что “термодинамика – это такая наука, которая устанавливает, какими должны быть законы природы, чтобы вечный двигатель оказался невозможен”.

2.1.4. Математическая формулировка первого начала термодинамики

Перейдём теперь к математической формулировке первого начала термодинамики. Рассмотрим процесс, в ходе которого система за счёт подвода теплоты ΔQ совершает работу ΔA .

Пусть при этом система проходит ряд последовательных стадий и возвращается в исходное состояние (такой процесс называется круговым, или циклическим). Для того, чтобы это было возможно, на отдельных стадиях процесса ΔQ и ΔA могут принимать как положительные, так и отрицательные значения. Тогда для процесса в целом по принципу эквивалентности

$$\sum_i \Delta Q_i = - \sum_i \Delta A_i. \quad (2.2)$$

Введём величину внутренней энергии U , такую, что

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

Из уравнения (2.2) следует, что $\oint dU = 0$. Это означает, что

$$dU = \delta Q + \delta A \quad (2.3),$$

является полным дифференциалом (в отличие от δQ и δA). Величины, дифференциал которых является полным дифференциалом переменных состояния, являются **функциями состояния** системы (их изменение зависит только от конечного и начального состояния системы). В дальнейшем окажется, что функциями состояния, помимо внутренней энергии, являются все термодинамические потенциалы системы (H, F, G – энталпия, свободные энергии Гельмгольца и Гиббса).

Таким образом, внутренняя энергия является функцией состояния системы – в отличие от теплоты и работы. Величины ΔQ и ΔA зависят от пути протекания процесса при изменении состояния системы.

Как уже было сказано, если система, претерпев ряд превращений, ввернётся в исходное состояние, изменение её внутренней энергии будет равно нулю: $\oint dU = 0$. Очевидно, что при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 изменение U будет равно

$$\Delta U = \int_1^2 dU, \quad (2.4)$$

и, следовательно, величина U может быть вычислена с точностью до константы интегрирования.

Выражение (2.3) представляет собой математическое выражение первого начала термодинамики для системы, которая обменивается энергией с окружающей средой только в форме теплоты и механической работы. Физический смысл этого математического выражения заключается в том, что при изменении состояния системы разными путями полное количество теплоты, переданное системе, и совершенная работа будут различаться, но изменение энергии будет одним и тем же, т.к. оно зависит только от конечного и начального состояния системы. Очевидно, что все три введённые величины (U, Q, A) выражены в одних и тех же единицах (например, как это сейчас принято, в дюйлях, т.е. в единицах системы СИ). Кроме того, следует заметить, что имеются способы изменения внутренней энергии только путём совершения работы A или только путём переноса тепла Q ; иначе в общем случае нельзя было бы определить, как делить полное изменение внутренней энергии ΔU на указанные две части.

Подведём итог и сформулируем первое начало термодинамики следующим образом:

– изменение внутренней энергии системы при переходе её из одного состояния в другое равно алгебраической сумме различных изменений энергии (работы внешних сил, количества теплоты, переданного системе) и не зависит от способа этого перехода; оно зависит только от начального и конечного состояния системы.

2.1.5. Теплоёмкость

Понятие теплоты Q тесно связано с понятием температуры T , которую можно определить как “степень нагретости” системы. При повышении температуры от T до $T + dT$ необходимо затратить некоторое количество тепла δQ . При бесконечно малом dT величина δQ пропорциональна dT , т. е. $\delta Q = C dT$, где C – коэффициент пропорциональности, который называется теплоёмкостью системы. При этом теплота может быть подведена к системе при постоянном объёме или при постоянном давлении, поэтому рассматривают теплоёмкость C_V (изохорная теплоёмкость) и C_P (изобарная теплоёмкость).

Теплоёмкости C_V и C_P являются свойствами, или характеристиками, системы. В дальнейшем под C_V и C_P будут, как правило, подразумеваться теплоёмкости, отнесённые к одному молю вещества.

2.2. Второе начало термодинамики. Энтропия

Первый закон термодинамики постулирует закон сохранения энергии для термодинамической системы и определяет энергетический баланс некоторого процесса. Однако он не указывает, в каком направлении осуществляется этот процесс и возможен ли он в заданных условиях, поскольку с точки зрения первого начала равновозможны как прямой, так и обратный процессы. Вместе с тем, наблюдения над реальными процессами показывают, что многие из них самопроизвольно протекают только в одном направлении. Примеров таких процессов довольно много – передача тепла от горячего тела к холодному с последующим выравниванием их температур, смешение газов путём диффузии, растворение соли в чистой воде с образованием ненасыщенного раствора. Обратные им процессы никогда самопроизвольно не протекают, хотя первое начало их не запрещает.

Резко односторонними и необратимыми являются и геологические процессы, например, образование гидротермальных месторождений или скарнов. При образовании гидротермальных жил на стенах трещин в определенной последовательности отлагаются

жильные и рудные минералы. Но обратного процесса – самопроизвольного растворения минералов с образованием гидротермальных растворов первоначального состава, не происходит ни при каких условиях. При скарнообразовании на контакте гранитов и карбонатных пород в результате диффузионного метасоматоза образуются гроссуляр, диопсид и другие минералы скарнов. Однако, самопроизвольные процессы перехода этих минералов в обратном направлении с образованием контактирующих гранитов и карбонатных пород не наблюдаются.

Реальные природные процессы – процессы направленные, необратимые, приводящие систему из первоначального неравновесного состояния в конечное состояние равновесия.

Критерий возможности или направленности термодинамических самопроизвольных процессов устанавливает второе начало термодинамики.

Прежде чем переходить к формулировкам второго начала термодинамики напомним, что температура системы (T) является величиной, которая определяет направление обмена энергией в виде тепла между системой и окружающей средой (или между различными системами). Наблюдения показывают, что переход (перенос) энергии в виде тепла происходит только в одном направлении – от системы с более высокой температурой к системе с более низкой температурой. Процесс переноса тепла является необратимым. В этом и заключается сущность второго начала термодинамики, которое было сформулировано Р. Клаузиусом в 1850 г. таким образом: “Тепло не может переходить от тела более холодного к телу более нагретому”.

Подобно тому, как первое начало термодинамики вводит новую функцию состояния U , для математического выражения второго начала вводится другая функция состояния – S . Оказывается, в отличие от $\delta Q/T$ величина $\delta Q/T$ представляет собой полный дифференциал. По предложению Клаузиуса, была введена функция состояния S , такая, что:

$dS = \delta Q/T$, если количество теплоты δQ поглощается в ходе обратимого процесса;

$dS > \delta Q/T$, если количество теплоты δQ поглощается в ходе необратимого процесса.

Функция S была названа энтропией (от др.-греч. ἐντροπή – “обращение”, “превращение”).

Энтропия, подобно внутренней энергии, является функцией состояния, и её изменение в ходе любого термодинамического процесса определяется только начальным и конечным состояниями:

$$dS_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1.$$

Для изолированной системы $\delta Q = 0$. Поэтому в изолированной системе для обратимых процессов $dS = 0$, для необратимых процессов $dS > 0$. Процессы, сопровождающиеся уменьшением энтропии, согласно второму началу термодинамики, в изолированной системе невозможны. Отметим, что это же справедливо и для адиабатных систем (систем, не обменивающихся теплом с окружающей средой), поскольку для адиабатных систем также $\delta Q = 0$.

Данные соотношения являются содержанием второго начала термодинамики. Они показывают, в каком направлении могут происходить реальные процессы.

Формулировки второго начала термодинамики особенно многочисленны, и, как и в случае первого начала, в специальной литературе приводятся строгие доказательства их эквивалентности. Приведём некоторые из этих формулировок:

– невозможен процесс, при котором тепло самопроизвольно переходит от тел менее нагретых к телам более нагретым (Клаузиус, 1850 г.);

– невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счёт уменьшения внутренней энергии теплового резервуара (Томсон, 1851 г.);

– все самопроизвольные процессы в замкнутой неравновесной системе происходят в таком направлении, при котором энтропия системы возрастает; в состоянии теплового равновесия она максимальна и постоянна (Клаузиус, 1865 г.);

– существует естественное направление, в котором будут протекать реакции. Это направление неизбежно ведёт к повышению энтропии системы и её окружения (Уайт, 2002 г.).

Приведём также формулировку принципа невозможности вечного двигателя второго рода – невозможно построить периодически действующую машину, которая бы только охлаждала тепловой reservoir и производила механическую работу.

Суммируя, приведённые выше данные, приведём математические выражения второго начала:

$dS = \delta Q/T$, если количество теплоты δQ поглощается в ходе обратимого процесса;

$dS > \delta Q/T$, если количество теплоты δQ поглощается в ходе необратимого процесса.

Поскольку для изолированной системы $\delta Q = 0$, получаем, что для такой системы $dS = 0$ в случае обратимых процессов и $dS > 0$ в случае необратимых процессов. Отметим, что поскольку речь идет об изолированной системе, мы рассматриваем здесь именно самопроизвольные процессы (т.к. протекание несамопроизвольных процессов невозможно без вмешательства извне).

Таким образом, для изолированной системы

$$dS \geq 0. \quad (2.5)$$

Выражение (2.5) и есть математическое выражение второго начала термодинамики. Сформулируем его следующим образом:

Энтропия изолированной системы в ходе необратимых процессов возрастает, в ходе обратимых остаётся постоянной.

2.2.1. Статистический смысл энтропии.

Формула Больцмана

Рассмотренный выше способ введения понятия энтропии – макроскопический. Понятие об энтропии представляет некоторую трудность для первоначального восприятия, поскольку энтропия системы не столь наглядна и ее значение не поддаётся

непосредственному измерению в противоположность, например, объёму, температуре или давлению. Однако энтропия – это не просто некая абстрактная математическая функция; она имеет вполне конкретный физический смысл. Энтропия есть мера беспорядка, хаотичности расположения и движения микрочастиц, слагающих систему.

Введём понятие *макросостояния* термодинамической системы как состояния, заданного и охарактеризованного с помощью макроскопических параметров, и *микросостояния*, которое определяется одновременным заданием координат и импульсов всех составляющих систему частиц.

Статистический смысл энтропии (связь между макроскопическим состоянием системы и ее микросостояниями) устанавливает формула Больцмана:

$$S = k \ln \Omega, \quad (2.6)$$

где k – константа Больцмана, равная $1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К ($k = R/N_0$, где R – газовая постоянная; N_0 – число Авогадро), Ω – термодинамическая вероятность данного макросостояния, или число микросостояний системы, отвечающих данному макросостоянию.

Из формулы Больцмана становится понятно, почему энтропия идеального кристаллического тела стремится к нулю при $T \rightarrow 0$. Действительно, при условии прекращения теплового движения частиц при абсолютном нуле для такого кристалла данному макросостоянию отвечает всего одно микросостояние. С возрастанием температуры энтропия вещества увеличивается так же, как и с переходом от твёрдого состояния к жидкому и от жидкого к газообразному.

Термодинамическое и статистическое определения энтропии совершенно равнозначны. Так при подведении к системе тепла её энтропия возрастает, что с точки зрения статистической физики связано с увеличением хаотичности распределения молекул или атомов по микросостояниям – это увеличивает термодинамическую вероятность *макросостояния*.

2.3. Третье начало термодинамики

Понятие энтропии было введено через изменение этой величины dS . Фактически при формулировке второго начала одновременно введены две связанные друг с другом величины: температура T как величина, задающая направление переноса тепла, и энтропия S как величина, определяемая неравенством (2.5). При этом определяется не сама энтропия S , а лишь её изменение dS . На вопрос о том, каково же абсолютное значение энтропии, отвечает теорема (принцип Нернста), которая не может быть выведена из двух начал термодинамики и поэтому иногда называется третьим началом. Согласно этой теореме: *энтропия любой системы стремится к конечному пределу, не зависящему от давления, при стремлении температуры к абсолютному нулю.*

Согласно постулату Планка, этот конечный предел равен нулю для идеального кристалла индивидуального вещества при температуре абсолютного нуля (0 К). Идеальное кристаллическое вещество – это вещество, которое имеет только одно возможное расположение (и только одну возможную энергетическую конфигурацию) составляющих его атомов при абсолютном нуле.

Третье начало термодинамики не имеет такого же статуса, как первое или второе начала, но оно имеет важное практическое значение при расчёте абсолютной энтропии (также называемой энтропией третьего закона или обычной энтропией) вещества.

Условие о том, что энтропия чистого (т.е. его нельзя разделить на фракции с различными свойствами), идеально кристаллического вещества равна нулю при температуре абсолютного нуля, служит отправной точкой для шкалы абсолютных значений энтропии вещества в различных состояниях. Для примера, абсолютная энтропия вещества при 298.15 К находится как $\int_0^{298.15} dS$ и определяется путём экспериментального измерения теплоёмкости вещества в интервале температур от максимально близких к абсолютному нулю до температуры окружающей среды. В этом смысле энтропия отличается от других термодинамических функций (внутренней энергии,

энталпии и др.), для которых определяются не абсолютные величины, а лишь их изменения относительно выбранного эталонного состояния.

В несовершенном кристалле при абсолютном нуле могут существовать различные типы нарушений. Энтропия, получаемая в результате таких нарушений, называется остаточной энтропией и обычно обозначается символом S_0 . Вклады в остаточную энтропию, которые рассчитываются с использованием квантовой механики, включают конфигурационную энтропию, возникающую из-за смешивания двух или более видов атомов в кристаллографически эквивалентных позициях, дефектов кристалла и магнитного спинового упорядочения в парамагнитных веществах. Общая энтропия вещества также включает энтропию, связанную с любыми фазовыми изменениями между абсолютным нулём и интересующей температурой.

3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

3.1. Основные понятия и уравнения

Вспомним математическую формулировку первого начала термодинамики

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

Согласно определению энтропии, в ходе обратимого процесса $dS = \delta Q/T$, а значит $\delta Q = TdS$. Что касается слагаемого δA , то оно может быть разбито на механическую ($\delta A_{\text{мех}}$) и химическую ($\delta A_{\text{хим}}$) работу:

$$\delta A = \delta A_{\text{мех}} + \delta A_{\text{хим}} = -PdV + \sum_i^k \mu_i dn_i. \quad (3.1)$$

Подставив это выражение в формулировку первого начала, получим *фундаментальное уравнение Гиббса*:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i^k \mu_i dn_i, \quad (3.2)$$

где T – температура, S – энтропия, P – давление, V – объём, μ_i – химический потенциал i -го компонента, n_i – число его молей, k – число компонентов в системе.

Поскольку dU является полным дифференциалом, выражение (3.2) мы можем переписать следующим образом:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_1,\dots,n_k} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_1,\dots,n_k} dV + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j \neq i} dn_i \quad (3.3)$$

и, сопоставив равенства (3.2) и (3.3), сделать два важных вывода:

1. Внутренняя энергия системы является функцией следующего набора независимых переменных

$$U = U(S, V, n_1, \dots, n_k). \quad (3.4)$$

2. Если известно фундаментальное уравнение Гиббса, интенсивные параметры системы могут быть определены следующим образом:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_1, \dots, n_k}; \quad (3.5)$$

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_1, \dots, n_k}; \quad (3.6)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j \neq i}. \quad (3.7)$$

Нижние индексы означают с математической точки зрения закрепление независимых переменных при взятии частных производных, а с физической точки зрения характеризуют особенности протекания процесса – так,

$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_1, \dots, n_k}$ означает процесс при постоянстве объёма и состава системы,

$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_1, \dots, n_k}$ – процесс при постоянстве энтропии и состава системы,

$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j \neq i}$ – процесс при постоянстве объёма, энтропии и чисел молей всех компонентов, кроме i -го.

Из выражения (3.7) мы можем понять физический смысл химического потенциала i -го компонента – это приращение внутренней энергии системы, возникающее за счёт изменения числа молей этого компонента при постоянстве энтропии, объёма и чисел молей остальных компонентов системы.

Таким образом, если известна внутренняя энергия как функция $U(S, V, n_1, \dots, n_k)$, мы можем, взяв первые производные, определить все интенсивные параметры системы. В этом случае говорят, что внутренняя энергия является характеристической функцией относительно данного набора переменных.

Характеристическими называют функции состояния системы, через производные которых наиболее просто и притом в явном виде могут быть выражены все термодинамические свойства системы. При этом под термодинамическими свойствами понимаются такие физические свойства, которые зависят от температуры, давления (или объёма) и состава системы. Иными словами, выражение “внутренняя энергия является характеристической функцией в данном наборе переменных” означает, что:

- можно с её помощью описывать равновесие системы, подставляя U в выражения, характеризующие принцип равновесия;
- частные производные U по экстенсивным параметрам дают значения интенсивных параметров.

Свойство характеристичности присуще не внутренней энергии как таковой, но только в совокупности с определённым набором переменных, в котором она определена, т.е. $U(S, V, n_1, \dots, n_k)$. Попробуем представить U как функцию других переменных, например $U(T, V, n_1, \dots, n_k)$. В этом случае получим следующее выражение для приращения внутренней энергии:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V, n_1, \dots, n_k} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T, n_1, \dots, n_k} dV + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_j \neq i} dn_i \quad (3.8)$$

Это выражение математически корректно, однако получить из него энтропию и другие термодинамические параметры путём обычного частного дифференцирования мы не можем.

Фундаментальное уравнение (3.2) содержит полную термодинамическую информацию о системе, однако использовать его при решении практических задач довольно сложно. Дело в том, что внутренняя энергия является характеристической функцией в отношении набора переменных, состоящего только из экстенсивных параметров, а эти параметры трудно (зачастую невозможно) измерять и контролировать. Так, не существует прибора, позволяющего измерять энтропию, и нет устройства, позволяющего поддерживать ее постоянной. Довольно трудно поддерживать постоянство объёма

в системах с конденсированными фазами. Таким образом, набор независимых переменных S, V, n_1, \dots, n_k представляется не самым удобным. С другой стороны, интенсивные параметры (температура, давление) являются легко измеряемыми, их удобно контролировать, поддерживать постоянными в ходе эксперимента и т.д. Таким образом, возникает задача – преобразовать фундаментальное уравнение так, чтобы один или несколько интенсивных параметров были введены в качестве независимых переменных и при этом сохранялась бы вся термодинамическая информативность, присущая этому уравнению. Иными словами, внутренняя энергия должна быть преобразована так, чтобы полученная функция состояния системы была бы характеристической относительно набора переменных, в котором содержится один или несколько интенсивных параметров. Эта задача решается с помощью математического преобразования Лежандра, которое осуществляется над функцией U . Результатом этого преобразования являются термодинамические потенциалы.

С точки зрения физического смысла, работа, совершаяя системой, определяется убылью определенного потенциала, отвечающего условиям протекания процесса. Так, для закрытой системы в условиях теплоизоляции (адиабатический процесс): $\delta A = -dU$, т.к. $\delta Q = 0$. Как будет показано ниже, при изобарическом процессе эта работа определяется убылью энтальпии, при изотермо-изохорическом – убылью потенциала Гельмгольца, при изотермо-изобарическом – убылью потенциала Гиббса.

Энтальпия, потенциал Гиббса и потенциал Гельмгольца наряду с внутренней энергией характеризуют состояние термодинамической системы. Они называются термодинамическими потенциалами, и каждый из них является характеристической функцией в определённом наборе параметров. Если для внутренней энергии независимыми переменными (как было показано выше) являются S, V, n_1, \dots, n_k , то для энтальпии это S, P, n_1, \dots, n_k , для потенциала Гельмгольца – T, V, n_1, \dots, n_k , для потенциала Гиббса – T, P, n_1, \dots, n_k . Переход от внутренней энергии к тому или иному термодинамическому потенциалу происходит с помощью математической

процедуры, называемой преобразованием Лежандра (предложено А. Лежандром в 1789 г.).

Рассмотрим произвольную функцию нескольких переменных $\psi_1(x, y, z, \dots)$.

Очевидно, что полный дифференциал этой функции запишется в виде

$$d\psi_1 = Xdx + Ydy + Zdz + \dots, \quad (3.9)$$

где

$$X = \left(\frac{\partial \psi_1}{\partial x} \right)_{y,z,\dots}, \quad Y = \left(\frac{\partial \psi_1}{\partial y} \right)_{x,z,\dots}, \quad Z = \left(\frac{\partial \psi_1}{\partial z} \right)_{x,y,\dots} \dots$$

и т.д. Понятно, что $X, Y, Z \dots$ – функции переменных x, y, z, \dots

Найдём преобразование, которое:

а) вводит в качестве независимых переменных одну или несколько производных $X, Y, Z \dots$;

б) является однозначно обратимым, т.е. из полученной функции может быть однозначно восстановлена исходная функция.

Можно показать (см., например, *A. Мюнстер*, Химическая термодинамика), что однократное преобразование дающее функцию $\psi_2(X, y, z, \dots)$, (т.е. вводящее в качестве независимой переменной одну производную $X = \left(\frac{\partial \psi_1}{\partial x} \right)_{y,z,\dots}$), осуществляется следующим образом:

$$\psi_2 = \psi_1 - Xx. \quad (3.10)$$

Очевидно, что

$$d\psi_2 = d\psi_1 - d(Xx) = d\psi_1 - Xdx - xdX, \quad (3.11)$$

откуда с учётом (3.9)

$$d\psi_2 = -xdX + Ydy + Zdz + \dots, \quad (3.12)$$

Таким образом, в результате этого преобразования осуществлён переход от независимых переменных x, y, z, \dots к независимым переменным X, y, z, \dots , где $X = \left(\frac{\partial \psi_1}{\partial x}\right)_{y,z\dots}$.

Применим теперь это преобразование к внутренней энергии U . Пусть мы хотим получить из исходной функции $U(S, V, n_1, \dots, n_k)$ термодинамический потенциал $H(S, P, n_1, \dots, n_k)$, т.е ввести в число независимых переменных вместо экстенсивного параметра V сопряжённый с ним интенсивный параметр P . Тогда, в соответствии с однократным преобразованием Лежандра

$$H(S, P, n_1, \dots, n_k) = U(S, V, n_1, \dots, n_k) - V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_1, \dots, n_k}.$$

т.е.

$$H = U + PV \quad (3.13).$$

Термодинамический потенциал H называется **энталпийей** системы.

Из выражения (3.13) с учетом фундаментального уравнения легко показать, чему равно изменение энталпии в ходе обратимого процесса:

$$dH = d(U + PV) = dU + PdV + VdP = TdS + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i.$$

Таким образом, для энталпии справедливо выражение:

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i. \quad (3.14)$$

Дифференцирование энталпии по S, P и n_i позволяет получить остальные параметры – температуру, объем и химические потенциалы компонентов:

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P, n_1, \dots, n_k},$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S, n_1, \dots, n_k},$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_{j \neq i}}.$$

При постоянстве давления ($dP = 0$) и состава системы ($dn_i = 0$) получаем:

$$dH = TdS = (\delta Q)_P,$$

поэтому именно энталпия является основной функцией, применяемой для измерения тепловых эффектов химических реакций, фазовых превращений, процессов растворения, смешения и т.д. Другими словами, как уже говорилось выше, при изобарическом процессе работа, совершаемая системой, определяется убылью энталпии.

Теперь получим из исходной функции $U(S, V, n_1, \dots, n_k)$ термодинамический потенциал $F(T, V, n_1, \dots, n_k)$, т.е. введём в число независимых переменных вместо экстенсивного параметра S сопряжённый с ним интенсивный параметр T . Тогда, в соответствии с однократным преобразованием Лежандра

$$F(T, V, n_1, \dots, n_k) = U(S, V, n_1, \dots, n_k) - S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_1, \dots, n_k}.$$

Таким образом:

$$F = U - TS \quad (3.15).$$

Термодинамический потенциал F называется **потенциалом Гельмгольца (или свободной энергией Гельмгольца)** системы. Его изменение в ходе обратимого процесса:

$$dF = d(U - TS) = dU - TdS - SdT = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i.$$

И, таким образом, для свободной энергии Гельмгольца

$$dF = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i. \quad (3.16)$$

Дифференцирование свободной энергии Гельмгольца по T, V и n_i позволяет получить остальные параметры – энтропию, давление и химические потенциалы компонентов:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, n_1, \dots, n_k},$$

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, n_1, \dots, n_k},$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}}.$$

Физический смысл потенциала Гельмгольца заключается в следующем – его изменение равно работе, совершаемой закрытой системой в изотермическом обратимом процессе:

$$\delta A = PdV = -(dF)_T.$$

Поэтому потенциал F называют ещё изотермическим потенциалом. Он полезен также при измерениях, в которых легко контролировать объем системы (например, для газовой фазы).

До сих пор мы использовали только однократное преобразование Лежандра. Применим теперь двукратное преобразование – получим из исходной функции $U(S, V, n_1, \dots, n_k)$ термодинамический потенциал $G(T, P, n_1, \dots, n_k)$, т.е введём в число независимых переменных вместо двух экстенсивных параметров S и V два сопряжённых с ними интенсивных параметра T и P .

В соответствии с двукратным преобразованием Лежандра

$$G(T, P, n_1, \dots, n_k) = U(S, V, n_1, \dots, n_k) - S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_1, \dots, n_k} - V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_1, \dots, n_k}.$$

Таким образом, получаем:

$$G = U - TS + PV = H - TS = F + PV \quad (3.17)$$

Термодинамический потенциал G называется **потенциалом Гиббса (или свободной энергией Гиббса)** системы. Можно показать, чему равно его изменение в ходе обратимого процесса:

$$dG = d(U - TS + PV) = dU - TdS - SdT + PdV + VdP = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i.$$

Таким образом, свободная энергия Гиббса:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i. \quad (3.18)$$

Дифференцирование потенциала Гиббса по T, p и n_i позволяет получить остальные параметры – энтропию, объём и химические потенциалы компонентов:

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_1,\dots,n_k},$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_1,\dots,n_k},$$

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

Физический смысл потенциала Гиббса заключается в следующем – его изменение равно работе, совершаемой закрытой системой в изотермо-изобарическом обратимом процессе. В этих условиях (когда $dP = dT = 0$)

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i. \quad (3.19)$$

Среди термодинамических потенциалов именно свободная энергия Гиббса имеет самое широкое применение, и именно этот потенциал используется при построении термодинамических моделей геохимических процессов. Действительно, набор независимых переменных, относительно которых G является характеристической функцией, наиболее удобен – это легко измеряемые (в том числе для геологических систем) температура и давление, а из экстенсивных параметров – только числа молей компонентов, которые могут быть заданы, если известны концентрации.

Подведём итог – итак, все рассмотренные нами термодинамические потенциалы, как и внутренняя энергия, являются характеристическими функциями относительно соответствующих наборов переменных:

$$U = U(S, V, n_1, \dots, n_k),$$

$$H = H(S, P, n_1, \dots, n_k),$$

$$F = F(T, V, n_1, \dots, n_k),$$

$$G = G(T, P, n_1, \dots, n_k).$$

С помощью любого из этих потенциалов можно:

– описывать равновесие системы (об этом подробнее будет сказано в следующем параграфе);

– взяв первые производные любого из этих потенциалов по одной из его независимых переменных, получить значение сопряжённого с данной независимой переменной интенсивного или экстенсивного параметра;

– взяв вторые производные, получить ряд измеряемых величин, имеющих конкретный физический смысл – например, теплоёмкость при постоянном давлении C_p , изотермическая сжимаемость β_T , адабатическая сжимаемость β_S или коэффициент объемного расширения α :

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P, n_1, \dots, n_k} = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{P, n_1, \dots, n_k};$$

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, n_1, \dots, n_k} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_{T, n_1, \dots, n_k};$$

$$\beta_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{S, n_1, \dots, n_k} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2} \right)_{S, n_1, \dots, n_k};$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_1, \dots, n_k} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} \right)_{n_1, \dots, n_k}.$$

Изменения термодинамических потенциалов используются для определения возможности самопроизвольного протекания процесса, а также состояния равновесия (табл. 3.1).

Мы рассмотрели в этом разделе основные термодинамические потенциалы. Кроме них имеются и другие, например, так называемый “большой потенциал”, $\Omega(T, V, \mu_1, \dots, \mu_k)$ используемый в статистической термодинамике, или функции Массье-Планка, также получаемые путём преобразований Лежандра, но когда в качестве исходной функции берётся не внутренняя энергия, а энтропия. Однако эти потенциалы используются значительно реже.

Таблица 3.1. Критерии протекания процесса и условия равновесия

По-тенциал	Изменение потенциала	Условия применимости	Критерий протекания процесса	Условие равновесия
U	$dU = TdS + PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$	$V, S = \text{const}$	$dU < 0$	$dU = 0$
H	$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$	$P, S = \text{const}$	$dH < 0$	$dH = 0$
F	$dF = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$	$V, T = \text{const}$	$dF < 0$	$dF = 0$
G	$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$	$P, T = \text{const}$	$dG < 0$	$dG = 0$

Более интересными для нас (с точки зрения моделирования геохимических процессов) являются потенциалы для систем с вполне подвижными компонентами, введённые в термодинамику геохимиком Д.С. Коржинским; они будут рассмотрены в следующем параграфе.

Получим ещё несколько важных соотношений для термодинамических потенциалов. Для этого проинтегрируем фундаментальное уравнение Гиббса (3.2) при условии постоянства интенсивных параметров. Физический смысл этой операции означает увеличение массы системы, при котором увеличиваются значения всех экстенсивных параметров:

$$\int dU = \int (TdS - PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i) = T \int dS - P \int dV + \sum_{i=1}^k \mu_i \int dn_i.$$

Получаем следующее интегральное выражение для внутренней энергии системы:

$$U = TS - PV + \sum_{i=1}^k \mu_i n_i. \quad (3.20)$$

В специальной литературе по термодинамике дается более строгий математический вывод выражения (3.41), основанный на применении теоремы Эйлера к однородным функциям 1-го порядка (см., например, *A. Мюнстер. Химическая термодинамика*).

Приведём аналогичные выражения для рассмотренных нами термодинамических потенциалов. Из выражения (3.13) с учётом (3.20):

$$H = U + PV = TS - PV + \sum_{i=1}^k \mu_i n_i + PV,$$

т.е. для энталпии получаем:

$$H = TS + \sum_{i=1}^k \mu_i n_i. \quad (3.21)$$

Из выражения (3.15) с учётом (3.20):

$$F = U - TS = TS - PV + \sum_{i=1}^k \mu_i n_i - TS,$$

т.е. для свободной энергии Гельмгольца справедливо:

$$F = -PV + \sum_{i=1}^k \mu_i n_i. \quad (3.22)$$

Наконец, из выражений (3.17) и (3.20) получим наиболее важное для нас, часто используемое для термодинамического моделирования, соотношение для свободной энергии Гиббса:

$$G = U - TS + PV = TS - PV + \sum_{i=1}^k \mu_i n_i - TS + PV,$$

т.е.

$$G = \sum_{i=1}^k \mu_i n_i. \quad (3.23)$$

В завершение ответим на вопрос – возможно ли применить к внутренней энергии полное преобразование Лежандра и получить термодинамический потенциал, являющийся характеристической функцией относительно набора переменных, состоящего исключительно из интенсивных параметров. Интуиция подсказывает, что это вряд ли возможно – для описания материальной системы должен быть хотя бы один параметр, зависящий от ее массы. Действительно, дифференцируя выражение (3.20), получаем:

$$dU = d(TS - PV + \sum_{i=1}^k \mu_i n_i) = TdS + SdT - PdV - VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i + \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i.$$

Но согласно фундаментальному уравнению Гиббса (3.2):

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i,$$

а это означает, что

$$SdT - VdP + \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i = 0. \quad (3.24)$$

Выражение (3.24) носит название **уравнения Гиббса-Дюгема**. Из него видно, что если мы попытаемся получить функцию состояния системы, для которой независимыми переменными являются только интенсивные параметры, изменение этой функции при любом изменении состояния системы будет равно нулю.

Уравнение Гиббса-Дюгема широко используется в термодинамике, т.к. оно показывает связь между интенсивными параметрами системы. Например, для изотермо-изобарических условий ($dP=dT=0$) получаем следующую зависимость для химических потенциалов компонентов:

$$\sum_{i=1}^k n_i d\mu_i = 0.$$

Особенно наглядной эта зависимость становится в случае двухкомпонентной системы:

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \text{ или } n_1 d\mu_1 = -n_2 d\mu_2,$$

т.е.

$$\frac{d\mu_1}{d\mu_2} = -\frac{n_2}{n_1}.$$

3.2. Термодинамические потенциалы для систем с вполне подвижными компонентами

До сих пор мы применяли преобразования Лежандра только для термодинамических параметров, характеризующих тепловые и механические процессы. Аналогичная процедура может быть проделана и для параметров, описывающих химические процессы – т.е. мы можем ввести в число независимых переменных химические потенциалы всех или части компонентов системы. С математической

точки зрения это преобразование совершенно аналогично тем, с помощью которых мы в предыдущем параграфе получили основные термодинамические потенциалы. Вопрос заключается в том, какой физический смысл несет в себе это преобразование.

Ответ на этот вопрос был дан Д.С. Коржинским, который сформулировал принцип *дифференциальной подвижности компонентов* в геохимических системах. Он показал, что во многих геологических процессах (например, в процессах метасоматоза) независимо заданными интенсивными факторами равновесия являются не только температура и давление, но и химические потенциалы некоторых компонентов системы.

В процессе метасоматоза, который протекает в условиях открытой системы, твёрдые минеральные фазы находятся во взаимодействии с протекающим раствором. Первоначальный состав этого раствора определяется внешними по отношению к системе причинами. При этом для некоторых компонентов системы (обладающих достаточно высокой способностью к перемещению и переходу из системы во внешнюю среду и обратно благодаря достаточной скорости протекания соответствующих реакций, процессов диффузии и т.п.) значение химических потенциалов будет определяться внешними причинами, в первую очередь составом притекающего раствора, температурой и давлением. Химические потенциалы таких компонентов, названных Д.С. Коржинским вполне подвижными, являются независимыми факторами равновесия.

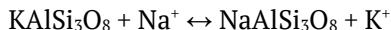
Для других компонентов (инертных, по Д.С. Коржинскому), для которых обмен с внешней средой затруднён (из-за малой растворимости, низкой скорости диффузии и т.п.), значение химических потенциалов уже не будет независимо заданным внешним фактором равновесия. Химические потенциалы инертных компонентов будут определяться первоначальным содержанием этих компонентов в системе и другими интенсивными факторами равновесия, т.е. внутренними процессами в самой системе.

Таким образом, было введено понятие инертных и вполне подвижных компонентов.

Инертные компоненты (ик) – это компоненты, термодинамическое поведение которых определяется их содержанием в геохимической системе, поэтому для них в качестве независимых переменных должны использоваться их массы или числа молей.

Вполне подвижные компоненты (впк.) – это компоненты, связанные с внешней (по отношению к геохимической системе) средой. Именно там формируется их термодинамический режим, который и определяет поведение данных компонентов в геохимической системе – будут ли они поступать в нее или, наоборот, выноситься из системы во внешнюю среду. Поэтому вполне логичным представляется использование для этих компонентов в качестве независимых переменных не масс или чисел молей внутри системы, а химических потенциалов, значения которых задаются внешними условиями существования системы.

Например, в ходе реакции альбитизации калиевого полевого шпата



инертные компоненты – Al, Si – остаются в породе (т.е. в рассматриваемой геохимической системе), а вполне подвижные компоненты Na⁺ и K⁺ привносятся в эту систему растворами (или выносятся из неё) в зависимости от того, каковы внешние условия существования системы. В данном случае эти внешние условия – температура, давление и химические потенциалы (или связанные с ними значения активностей или концентраций) ионов Na и K в растворах, формирование которых происходит за пределами рассматриваемой системы.

В работах Д.С. Коржинского была дана следующая более детальная классификация компонентов в геохимических системах в соответствии с их ролью в образовании минералов и горных пород.

Инертные компоненты делятся на:

– компоненты-примеси, не образующие самостоятельных фаз, влиянием которых на термодинамические свойства системы можно пренебречь;

- изоморфные компоненты, которые образуют в пределах данного вида пород непрерывную изоморфную серию и поэтому могут быть объединены в один компонент (например, MgO и FeO);
- обособленные компоненты, которые образуют отдельные самостоятельные фазы, а в других фазах присутствуют как примеси (обычно это компоненты, образующие акцессорные минералы);
- избыточные компоненты, представляющие существенную часть всех или нескольких фаз системы и присутствующие в ней в виде отдельных фаз, сложенных только этими компонентами или ими в сочетании с вполне подвижными компонентами (например, SiO_2 в гранитоидах);
- виртуальные инертные компоненты – главные инертные компоненты, соотношение между которыми определяет основные особенности минерального состава системы и его вариации в зависимости от задаваемых средой интенсивных параметров.

Вполне подвижные компоненты в свою очередь делятся на

- виртуальные вполне подвижные компоненты, изменение химического потенциала которых вызывает изменение фазового состава системы и
 - индифферентные вполне подвижные компоненты, изменение химического потенциала которых не влияет на фазовый состав системы.

Таким образом, для термодинамического описания геохимических систем, содержащих вполне подвижные компоненты, Д.С. Корчинский предложил использовать потенциалы, характеристические относительно экстенсивных параметров n_i для инертных компонентов и интенсивных параметров μ_i для вполне подвижных компонентов.

При этом можно выбрать любой из рассмотренных нами в предыдущем параграфе термодинамических потенциалов, применив дополнительное преобразование Лежандра в отношении чисел молей вполне подвижных компонентов. Рассмотрим это на примере наиболее широко применяемого потенциала – свободной энергии

Гиббса. Пусть система содержит k компонентов, из которых компоненты 1-го по h -й являются инертными, а с $(h+1)$ -го по k -й – вполне подвижные. Применим преобразование Лежандра, введя в качестве независимых переменных химические потенциалы вполне подвижных компонентов. Результат преобразования обозначим $G_{\text{впк}}$:

$$G_{\text{впк}} = G_{\text{впк}}(T, P, n_1, \dots, \mu_h, \mu_{h+1}, \dots, \mu_k) = U - TS + PV - \sum_{j=h+1}^k \mu_j n_j = G - \sum_{j=h+1}^k \mu_j n_j.$$

Тогда

$$dG_{\text{впк}} = dG - \sum_{j=h+1}^k d(\mu_j n_j) \quad (3.25)$$

и

$$dG_{\text{впк}} = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^h \mu_i dn_i + \sum_{j=h+1}^k \mu_j dn_j - \sum_{j=h+1}^k \mu_j dn_j - \sum_{j=h+1}^k n_j d\mu_j.$$

Откуда

$$dG_{\text{впк}} = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^h \mu_i dn_i - \sum_{j=h+1}^k n_j d\mu_j. \quad (3.26)$$

Наконец, можно получить для системы с вполне подвижными компонентами выражение, аналогичное (3.23):

$$G_{\text{впк}} = \sum_{i=1}^h \mu_i n_i. \quad (3.27)$$

Это выражение отличается от выражения (3.23) в системе без вполне подвижных компонентов тем, что суммирование идет не по всем компонентам системы, а только по инертным. Разумеется, выражение (3.27) не означает, что величина потенциала $G_{\text{впк}}$ зависит только от чисел молей и химических потенциалов инертных компонентов – в эту формулу входят величины μ_i , а они в свою очередь зависят от всех интенсивных параметров системы: температуры, давления, химических потенциалов вполне подвижных компонентов. Однако заметим, что выражение (3.27) означает сокращение размер-

ности пространства независимых переменных, в котором описываются термодинамические свойства системы с k до h , что означает, в частности, сокращение размерности диаграмм фазовых равновесий.

Мы рассмотрели в качестве примера свободную энергию Гиббса, однако аналогично для систем с вполне подвижными компонентами могут быть получены и другие термодинамические функции:

$$U_{\text{впк}} = U_{\text{впк}}(S, V, n_1, \dots, \mu_h, \mu_{h+1}, \dots, \mu_k),$$

$$H_{\text{впк}} = H_{\text{впк}}(S, P, n_1, \dots, \mu_h, \mu_{h+1}, \dots, \mu_k),$$

$$F_{\text{впк}} = F_{\text{впк}}(T, V, n_1, \dots, \mu_h, \mu_{h+1}, \dots, \mu_k).$$

Однако при термодинамическом рассмотрении геологических систем используется, главным образом, потенциал $G_{\text{впк}}$ – для описания процессов, протекающих при задаваемых внешней средой значениях температуры, давления и химических потенциалов вполне подвижных компонентов. Например, в приповерхностных условиях это могут быть процессы с участием содержащихся в атмосфере O_2 , CO_2 или паров H_2O . Этот же потенциал наиболее подходит и при описании ряда эндогенных процессов (метаморфических, метасоматических). Для описания термодинамики процессов кристаллизации магматического расплава, протекающих при изменении температуры за счёт процессов внутри системы, но при задаваемых внешней средой значениях давления и химических потенциалов вполне подвижных компонентов, следует использовать потенциал $H_{\text{впк}}$; для описания метасоматических процессов, протекающих в фиксированном объёме, но при задаваемых внешней средой значениях температуры и химических потенциалов впк – потенциал $F_{\text{впк}}$.

3.3. Стандартные термодинамические функции образования веществ

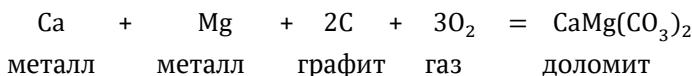
Абсолютные значения термодинамических потенциалов веществ – а именно, энталпии и свободной энергии Гиббса, которые обычно приводятся в справочной литературе, – определить невозможно, но можно рассчитать их прирост (или убыль) для вещества (или системы) при переходе его из одного состояния в

другое. При этом необходимо договориться, какое состояние принято за начало отсчёта.

В качестве исходных значений, используемых в различных термодинамических расчётах, берутся величины стандартных термодинамических функций образования веществ (энталпии, свободной энергии Гиббса). Эти функции характеризуют изменение соответствующего термодинамического потенциала (H или G) при образовании одного моля вещества из простых веществ при стандартных условиях. За стандартные условия принимаются: $P = 1$ бар (0.1 МПа), $T = 298.15$ К (25°C). Стандартные термодинамические функции ($\Delta_f H_{298}^0$, $\Delta_f G_{298}^0$) для минералов, частиц водных растворов, газов можно найти в различных справочных изданиях, некоторые из которых приведены в списке рекомендуемой литературы.

Стандартная энталпия образования индивидуальных веществ отвечает изменению энталпии системы при образовании данного индивидуального вещества из простых (элементарных) химических веществ. Она обозначается индексами ΔH_{298}^0 или $\Delta_f H_{298}^0$ (индекс f – от начальной буквы английского слова *formation* – образование), определяется в расчёте на 1 моль вещества и имеет размерность Дж/моль или кДж/моль. Для всех простых веществ, т.е. состоящих из чистых химических элементов, $\Delta_f H_{298}^0$ приняты за нуль (для их устойчивых при стандартных условиях полиморфных модификаций). Стандартные энталпии образования сложных веществ имеют конечное значение. Их значения за редким исключением отрицательны.

Например, стандартное изменение энталпии образования $\Delta_f H_{298}^0$ доломита есть изменение энталпии следующей реакции:



Кальций и магний при температуре 25°C и давлении 1 бар представляют собой простые вещества — металлы. В этих условиях устойчивая форма углерода — графит, а не алмаз, устойчивая форма

кислорода — газ O_2 . По определению, стандартная энталпия наиболее устойчивой формы любого элемента равна нулю.

По стандартным энталпиям образования веществ можно рассчитать изменение энталпии в ходе химических реакций и, таким образом, определить их *тепловой эффект*. Поскольку в изобарных условиях тепловой эффект процесса равен изменению энталпии, зная стандартные энталпии образования индивидуальных веществ, легко определить тепловой эффект реакции, протекающей при постоянстве давления. Для $T = 298.15\text{ K}$ изменение энталпии рассчитывается как разность суммы стандартных энталпий образования конечных продуктов и исходных веществ реакции:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \left(\sum_i v_i (\Delta_f H_{298}^0)_i \right)_{\text{кон}} - \left(\sum_j v_j (\Delta_f H_{298}^0)_j \right)_{\text{нач}}$$

где $(\sum_i v_i (\Delta_f H_{298}^0)_i)_{\text{нач}}$ и $(\sum_j v_j (\Delta_f H_{298}^0)_j)_{\text{кон}}$ — суммы стандартных энталпий образования исходных реагентов и конечных продуктов реакции, домноженных на стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции (v_i и v_j). Результаты расчётов получаем в Дж (или кДж).

Стандартная свободная энергия Гиббса образования индивидуального вещества отвечает изменению свободной энергии системы при реакции образования этого вещества в стандартных условиях из простых веществ. Ее величина обозначается ΔG_{298}^0 или $\Delta_f G_{298}^0$, имеет размерность Дж/моль или кДж/моль. Как и в случае стандартной энталпии, значения $\Delta_f G_{298}^0$ простых веществ приняты за нуль (для их устойчивых модификаций). *Изменение свободной энергии Гиббса* системы при протекании в ней химической реакции в стандартных условиях ($\Delta_r G_{298}^0$) рассчитывается по величинам стандартных потенциалов образования индивидуальных веществ, участвующих в реакции (аналогично тому, как это было показано для энталпии):

$$\Delta_r G_{298}^0 = \left(\sum_i v_i (\Delta_f G_{298}^0)_i \right)_{\text{кон}} - \left(\sum_j v_j (\Delta_f G_{298}^0)_j \right)_{\text{нач}}$$

где $(\sum_i v_i (\Delta_f G_{298}^0)_i)_{\text{нач}}$ и $(\sum_j v_j (\Delta_f G_{298}^0)_j)_{\text{кон}}$ – суммы стандартных потенциалов Гиббса образования исходных реагентов и конечных продуктов реакции, домноженных на стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции v_i и v_j . Результаты расчётов получаем в Дж (или кДж).

Стандартная энтропия вещества отвечает его «абсолютной» энтропии при $T = 298.15$ К и $P = 1$ бар (0.1 МПа). Она рассчитывается на 1 моль вещества. Единица стандартной энтропии – Дж/(моль·К). Стандартная энтропия индивидуальных веществ обозначается S_{298}^0 – без значка Δ , поскольку в отличие от $\Delta_f H_{298}^0$ и $\Delta_f G_{298}^0$, она имеет абсолютное, а не относительное значение.

Для расчёта значений термодинамических функций образования веществ в условиях, отличных от стандартных, служат величины теплоёмкости и мольного объёма, которые обычно приводят в тех же таблицах справочных изданий.

Теплоёмкость, характеризующая зависимость энтальпии от температуры, имеет разные значения в изохорном и изобарном процессах. В термодинамических расчётах, как правило, используется теплоёмкость при постоянном давлении. $C_p = (\partial H / \partial T)_p$. Единица ее измерения Дж/(моль·К). Зная зависимость C_p от температуры, можно рассчитать значения стандартной энталпии индивидуальных веществ при температуре, отличной от стандартной:

$$\Delta_f H_T^0 = \Delta_f H_{298}^0 + \int_{298}^T C_p dT.$$

Зависимость теплоёмкости от температуры носит сложный характер. Она определяется экспериментально и описывается уравнениями типа

$$C_p = a + bT + c/T^2.$$

В этих уравнениях коэффициенты a , b , c определяются экспериментально для каждого вещества и интервала температур. Иногда в термодинамических расчётах применяют среднюю мольную теплоёмкость \bar{C}_P для рассматриваемого интервала температур. Наконец, при неустановленной температурной зависимости теплоёмкости приходится использовать значения мольной теплоёмкости при исходной температуре.

Для термодинамических расчётов при давлениях, значительно отличающихся от стандартного, используют величину *мольного объёма* V_m , которая представляет собой объём, занимаемый 1 молем вещества. Его единица измерения $\text{см}^3/\text{моль}$, но в практике термодинамических расчётов часто удобнее пользоваться другой единицей – Дж/(моль·бар). Мольный объём веществ зависит от температуры и давления, однако для минералов, как и других твёрдых веществ, установлено, что значения V_m меняются относительно мало. Изменения мольного объёма жидкостей и газов значительны.

Как уже было сказано, стандартные термодинамические функции образования индивидуальных веществ и другие необходимые для термодинамических расчётов величины опубликованы в справочной литературе и базах данных, они постоянно уточняются и публикуются в специальных статьях и монографиях. Однако, при использовании справочных значений необходимо учитывать разнородность и разную достоверность приводимых различными авторами «констант» одного и того же вещества: на значении приводимой «константы» сказываются погрешности экспериментальных измерений, корректность методики выполняемых по этим измерениям перерасчётов и особенно сильно – степень достоверности термодинамических свойств некоторых «реперных» веществ. В практической работе для термодинамических расчётов должны использоваться в первую очередь справочники взаимосогласованных величин.

Приемы и методы термодинамического анализа реакций в минералогии и геохимии читатель может найти, например, в работах

(Булах А.Г., Кривовичев В.Г. Расчёт минеральных равновесий; Борисов М.В., Шваров Ю.В. Термодинамика геохимических процессов; Булах А.Г., Кривовичев В.Г., Золотарев А.А. Формулы минералов. Термодинамический анализ в минералогии и геохимии).

3.4. Принцип равновесия Гиббса

Применение методов термодинамического моделирования для решения геохимических задач практически всегда включает в себя расчёт равновесия в исследуемой системе. Эти задачи условно можно разделить на два типа:

- расчёт равновесного состава системы (т.е. равновесной ассоциации минералов, минералообразующего расплава, раствора, газовой фазы), отвечающего заданным условиям (обычно значениям температуры и давления, в случае системы с вполне подвижными компонентами – их химических потенциалов);
- оценка заданного состава системы с точки зрения его близости или удаленности от состояния термодинамического равновесия.

От ответов на эти вопросы зависит решение многих конкретных задач, формулировки которых могут, на первый взгляд, существенно отличаться от приведённых выше. Например, вопрос о том, будет ли происходить кристаллизация того или иного минерала из расплава или раствора, или, наоборот – будет ли жидккая фаза растворять комплекс минералов с образованием вторичных фаз, сводится к расчёту минеральных равновесий в системе раствор (расплав) – твёрдая фаза. Вопрос о направлении геохимического процесса при заданных условиях – это задача на расчёт химического равновесия, отвечающего определённой химической реакции. Вопрос о формах нахождения химических элементов в природных водах сводится к решению системы уравнений, каждое из которых выводится из условий химического равновесия, описывающих процессы кислотно-основных и окислительно-восстановительных равновесий в многокомпонентных растворах, а также реакций комплексообразования. Наконец, са-

мая сложная задача – количественное описание протекания геохимического процесса при изменении внешних условий – с точки зрения термодинамического моделирования решается путём расчёта фазовых и химических равновесий на каждом шаге изменения этих условий.

Рассмотрим общий термодинамический принцип равновесия и вытекающие из него условия равновесия. Именно эти соотношения являются теоретической основой применяемых в геохимии методов термодинамического моделирования.

Принцип равновесия Гиббса заключается в следующем:

Для равновесной термодинамической системы необходимо и достаточно, чтобы либо

$$(\delta S)_{U,V,n_1,\dots,n_k} \leq 0 \quad (3.28)$$

либо

$$(\delta U)_{S,V,n_1,\dots,n_k} \geq 0 \quad (3.29)$$

Обозначение δ означает виртуальное смещение, бесконечно малое, не являющееся функцией времени, такое, что энтропия и внутренняя энергия определены и для состояния после смещения равновесия. Заметим, что первая формулировка применима только для изолированной системы (ее внутренняя энергия постоянна).

Принцип равновесия можно сформулировать следующим образом:

1) изолированная система находится в состоянии равновесия, если изменение её энтропии в любых процессах, совместимых с условиями изоляции, неположительно;

2) система находится в состоянии равновесия, если изменение её внутренней энергии при всех возможных процессах, не нарушающих условия постоянства S , V и чисел молей компонентов, неотрицательно.

Различают следующие виды равновесия.

1. *Стабильное состояние равновесия.* Энтропия системы обладает наибольшим значением из всех возможных при заданных значениях внутренней энергии, объёма и чисел молей компонентов, т.е. имеет

абсолютный условный максимум. При этом внутренняя энергия обладает наименьшим значением из всех возможных при заданных значениях энтропии, объёма и чисел молей компонентов, т.е. имеет абсолютный условный минимум.

Таким образом, в состоянии стабильного равновесия невозможны какие-либо изменения, приводящие к увеличению энтропии или к уменьшению внутренней энергии. Это состояние устойчиво относительно любых изменений состояния системы – конечных и бесконечно малых.

2. *Метастабильное состояние равновесия.* Кроме данного состояния возможны такие равновесные состояния, которым при заданных значениях внутренней энергии, объёма и чисел молей компонентов отвечают большие значения энтропии, а при заданных значениях энтропии, объёма и чисел молей компонентов – меньшие значения внутренней энергии. Таким образом, имеет место относительный условный максимум энтропии и относительный условный минимум внутренней энергии. Эти состояния устойчивы относительно бесконечно малых изменений состояния системы и неустойчивы относительно конечных. Они имеют особенно важное значение при термодинамическом описании природных систем, где довольно часто реализуются метастабильные равновесия – например, переохлаждённая жидккая фаза, пересыщенный раствор, твёрдые фазы, в силу структурных или кинетических особенностей системы, не переходящие самопроизвольно в свою устойчивую при данных условиях модификацию (об этом уже говорилось в п. 1.7.1).

3. *Нейтральное состояние равновесия (безразличное).* В этом случае возможны изменения состояния системы, при которых в заданных условиях энтропия системы (или внутренняя энергия) приблизительно не изменяются. Энтропия, таким образом, имеет нестрогий максимум, а внутренняя энергия – нестрогий минимум.

4. *Лабильное состояние (не равновесие!) системы.* Любое бесконечно малое изменение состояния системы приводит к возрастанию энтропии и понижению внутренней энергии. Такое состояние абсолютно неустойчиво.

Приведём теперь формулировки принципа равновесия для других термодинамических потенциалов. Все они аналогичны неравенству (3.29), но описывают изменения состояния системы в разных условиях (в соответствии с набором переменных, относительно которого данный потенциал является характеристическим):

$$(\delta H)_{S,P,n_1,\dots,n_k} \geq 0, \quad (3.30)$$


$$(\delta F)_{T,V,n_1,\dots,n_k} \geq 0, \quad (3.31)$$

$$(\delta G)_{T,P,n_1,\dots,n_k} \geq 0. \quad (3.32)$$

Наконец, в случае системы с вполне подвижными компонентами

$$(\delta G_{\text{впк}})_{T,P,n_1,\dots,n_h,\mu_{h+1},\dots,\mu_k} \geq 0. \quad (3.33)$$

4. ТЕРМОДИНАМИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

4.1. Условия равновесия гетерогенных систем

Учение о гетерогенных системах, или, иначе говоря, учение о фазовых равновесиях и фазовых превращениях, охватывает область явлений, имеющих широкое распространение в природе. Так, процессы минералообразования – гетерогенные процессы (образование твёрдых фаз из расплавов, жидких растворов, газовой фазы).

Ответим на вопрос, какие условия являются необходимыми и достаточными, чтобы гетерогенная система находилась в состоянии равновесия. Эти условия выводят из принципа равновесия Гиббса.

Рассмотрим систему, состоящую из k компонентов и r фаз, в которой

- 1) внешнее силовое поле либо отсутствует, либо можно пренебречь его влиянием на распределение вещества в объёме системы;
- 2) можно не учитывать поверхностные явления, имеющие место на границе раздела фаз;
- 3) вещества, входящие в состав системы, не вступают в химические реакции.

Выполнение трёх перечисленных допущений означает, что:

- фазы гетерогенной системы однородны;
- значения экстенсивных параметров гетерогенной системы равны сумме значений этих параметров для существующих фаз;
- энтропия и термодинамические потенциалы отдельной фазы зависят только от свойств этой фазы;
- при переходе веществ из одной фазы в другую не изменяется их химический состав и, следовательно, их молярная масса.

Для такой системы принцип равновесия (3.29) можно записать следующим образом:

$$(\delta U)_{S,V,n_1,\dots,n_k} = (\delta U^{(1)} + \delta U^{(1)} + \dots + \delta U^{(r)})_{S,V,n_1,\dots,n_k} \geq 0, \quad (4.1)$$

где U, S, V – внутренняя энергия, энтропия, объём системы, n_1, \dots, n_k – числа молей компонентов в системе, $\delta U^{(1)}, \dots, \delta U^{(r)}$ – внутренняя энергия отдельных фаз.

Задача нахождения условий фазового равновесия – это задача нахождения условий, при которых внутренняя энергия имеет условный минимум, т.е. справедливо неравенство (3.29). Эта задача решается методом неопределённых множителей Лагранжа (математический вывод см., например, А. Мюнстер. Химическая термодинамика), в результате чего получается следующая система уравнений:

$$\begin{aligned}
 T^{(1)} &= T^{(2)} = \cdots = T^{(r-1)} = T^{(r)} \\
 P^{(1)} &= P^{(2)} = \cdots = P^{(r-1)} = P^{(r)} \\
 \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \cdots = \mu_1^{(r-1)} = \mu_1^{(r)} \\
 \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \cdots = \mu_2^{(r-1)} = \mu_2^{(r)} \\
 &\dots \\
 \mu_k^{(1)} &= \mu_k^{(2)} = \cdots = \mu_k^{(r-1)} = \mu_k^{(r)}
 \end{aligned} \tag{4.2}$$

Эти уравнения и называются *условиями равновесия гетерогенной системы*.

Таким образом, если k -компонентная r -фазная система находится в состоянии равновесия, то температура, давление и химические потенциалы компонентов в существующих фазах одинаковы.

Отметим следующий момент. Условия равновесия выводятся в предположении о том, что все компоненты присутствуют во всех фазах рассматриваемой системы. В реальности это не всегда так – некоторые вещества могут отсутствовать в отдельных фазах в силу структурных особенностей этих фаз. Например, в системе $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$, состоящей из двух фаз (насыщенного раствора и твёрдого галита) вода не присутствует в составе твёрдой фазы. Гиббс называл такие компоненты “возможными компонентами”. В этом случае в условиях равновесия уравнения, относящиеся к химическим потенциалам таких компонентов в соответствующих фазах, отсутствуют.

Рассмотрим теперь гетерогенную систему, в которой протекает обратимая химическая реакция. В остальном (внешнее силовое поле,

поверхностные явления на границах раздела фаз) система обладает перечисленными выше свойствами.

Запишем уравнение реакции следующим образом:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 = \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4, \quad (4.3)$$

где A_1 и A_2 – исходные вещества, A_3 и A_4 – продукты химической реакции, ν_i – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Условия равновесия, полученные в предыдущем случае, остаются справедливыми, но если там они были необходимыми и достаточными, то здесь являются только необходимыми. В дополнение к условиям фазового равновесия (4.2) появляется условие химического равновесия, которое для реакции (4.3) выглядит следующим образом:

$$\nu_1 \mu_1 + \nu_2 \mu_2 = \nu_3 \mu_3 + \nu_4 \mu_4. \quad (4.4)$$

Химическая реакция может при этом протекать в одной или нескольких фазах гетерогенной системы, в любом случае для характеристики данного химического равновесия достаточно одного уравнения (4.3). Действительно, стехиометрические коэффициенты определяются только уравнением химической реакции, а значения химических потенциалов одного и того же компонента в разных фазах равны согласно условиям фазового равновесия (4.2).

В наиболее общем виде уравнение химической реакции записывают следующим образом:

$$\sum_i \nu_i A_i = 0, \quad (4.5)$$

где число слагаемых равно общему числу веществ, участвующих в реакции, причём стехиометрические коэффициенты ν_i положительны для продуктов реакции и отрицательны для исходных веществ. Тогда условие химического равновесия:

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0. \quad (4.6)$$

Последнее уравнение совместно с системой (4.2) описывает фазовое и химическое равновесие в гетерогенной системе, в которой протекает химическая реакция (4.3). Число уравнений вида (4.6) равно числу независимо протекающих в системе обратимых химических реакций.

4.2. Правило фаз

При исследовании свойств гетерогенных систем существенный интерес представляют два вопроса:

- сколько переменных, характеризующих равновесное состояние гетерогенной системы, можно изменять произвольно;
- сколько фаз системы могут существовать одновременно?

Оба эти вопроса тесно связаны между собой. Для того, чтобы ответить на них, обратимся к только что рассмотренным нами условиям равновесия гетерогенной системы. Начнём со случая, когда в системе не протекают химические реакции.

Ответим сначала на вопрос – сколько всего переменных характеризуют равновесное состояние k -компонентной r -фазной системы? Из условий равновесия мы видим, что для каждой фазы это температура, давление, а также химические потенциалы компонентов, зависящие от состава системы, т.е. от концентраций компонентов в фазе. При этом особо подчёркнём, что независимых переменных состава не k (как масс или чисел молей компонентов), а $(k-1)$. В самом деле, при задании масс или чисел молей компонентов мы задаём не только состав фазы, но и ее массу, а масса не влияет на состояние равновесия. Свойства фаз зависят не от самих масс или чисел молей компонентов, а от соотношений, в которых компоненты образуют фазу, т.е. от их концентраций. Концентрации же компонентов при любом способе их задания всегда позволяют полностью охарактеризовать состав фазы, состоящей из k компонентов, если этих концентраций задано не k , а $k-1$. Концентрацию последнего, k -го компонента легко найти, если известны концентрации остальных

компонентов, а, значит, она не является независимой. Действительно, выберем, например, в качестве способа задания концентраций шкалу мольных долей – их сумма для всех компонентов равна 1; при выборе шкалы массовых процентов – их сумма равна 100 и т.п.

Таким образом, число переменных состояния, характеризующих одну фазу, составляет $2 + (k - 1) = (k + 1)$. Для r -фазной системы в самом общем случае (когда все компоненты содержатся во всех фазах) их будет в r раз больше, т.е. $r(k + 1)$.

Ответим теперь на вопрос, сколько этих переменных могут изменяться независимо. Для этого из общего числа переменных вычтем число уравнений связи между ними. Этими уравнениями связи являются условия фазового равновесия (3.31). Каково их общее число? В каждой строке системы (3.31) записано $(r - 1)$ уравнений, и таких строк $(k + 2)$. Получаем $(k + 2)(r - 1)$ уравнений связи.

Обозначим буквой n число независимо изменяющихся переменных, характеризующих равновесное состояние гетерогенной системы. Тогда:

$$n = r(k + 1) - (k + 2)(r - 1) = k - r + 2. \quad (4.7)$$

Полученное соотношение называется *правилом фаз Гиббса*.

Величину n называют вариантностью гетерогенной системы, или числом термодинамических степеней свободы. В зависимости от её значения различают нонвариантные равновесия ($n = 0$), а также моновариантные ($n = 1$), бивариантные ($n = 2$) и поливариантные ($n > 2$).

Мы получили ответ на первый вопрос, сформулированный в начале этого параграфа. Ответим теперь на второй. Число фаз, которые могут одновременно сосуществовать в равновесной гетерогенной системе, определяется правилом фаз:

$$r = k - n + 2.$$

Значит, максимальное число фаз будет в нонвариантной системе

$$r_{max} = k + 2.$$

Таким образом, максимальное число равновесно существующих фаз для однокомпонентной системы равно трём, для двухкомпонентной – четырем и т.д. В нонвариантной системе невозможны никакие изменения состояния без уменьшения числа фаз.

Если система находится в изотермических ($T=\text{const}$) или изобарических ($P=\text{const}$) условиях, это является дополнительным уравнением связи и понижает вариантность системы на единицу. В этом случае правило фаз записывается следующим образом:

$$n = k - r + 1,$$

и, следовательно,

$$r_{\max} = k + 1.$$

Минералогическое правило фаз Гольдшмидта. Во многих конкретных процессах минералообразования температура и давление определяются геологическими условиями и процессами, внешними по отношению к объекту исследования. Горные породы являются такими минеральными агрегатами, которые остаются устойчивыми в известном интервале температур и давлений. В изотермо-изобарических условиях ($T=\text{const}$, $P=\text{const}$) на вариантность системы наложено два дополнительных уравнения связи, и в этом случае

$$n = k - r,$$

$$r_{\max} = k. \quad (4.8)$$

Это математическое выражение минералогического правила фаз В. Гольдшмидта: *максимальное число равновесно существующих минералов равно числу компонентов, слагающих эти минералы.* В.М. Гольдшмидт впервые обосновал приложение правила фаз в 1911 г., изучая минералогию метаморфических пород окрестностей Осло в Норвегии.

Минералогическое правило фаз Д.С.Коржинского. Как отмечалось выше, во многих геохимических процессах независимо заданными внешними условиями интенсивными факторами равновесия явля-

ются не только температура и давление, но и химические потенциалы некоторых компонентов системы. В этом случае на вариантность системы накладываются дополнительные уравнения связи, число которых равно числу вспомогательных компонентов.

Пусть $k_{\text{впк}}$ – число подвижных компонентов; а $k_{\text{ик}} = k - k_{\text{впк}}$ – число инертных компонентов. Вариантность такой системы

$$n = k - r + 2 - k_{\text{впк}} = k_{\text{ик}} - r + 2.$$

Если внешней средой задаются химические потенциалы вспомогательных компонентов, а также температура и давление, то

$$n = k_{\text{ик}} - r,$$

откуда

$$r_{\max} = k_{\text{ик}} \quad (4.9)$$

Равенство (4.9) это – минералогическое правило фаз Коржинского: *максимальное число одновременно совместно устойчиво существующих минералов равно числу инертных компонентов*. Таким образом, число равновесно существующих минералов в природных системах определяется числом слагающих их инертных компонентов и может быть меньше общего числа компонентов. При этом разнообразие минерального состава и парагенезисов очень велико, поскольку оно зависит не только от температуры и давления, но и от величин химических потенциалов вспомогательных компонентов.

В большинстве природных процессов минералообразования вспомогательным поведением характеризуются H_2O и CO_2 . В процессах магматической кристаллизации вспомогательными компонентами обычно также являются ~~Na и K~~. Значительное число компонентов могут стать вспомогательными в процессах метасоматоза – с увеличением интенсивности метасоматических процессов число компонентов, становящихся вспомогательными, возрастает, и, соответственно, уменьшается число инертных компонентов. Поэтому, в соответствии с правилом фаз Коржинского, минеральные агрегаты, образовавшиеся в результате подобных процессов, содержат небольшое число равновесно существующих минералов, вплоть до формирования мономинеральных горных пород.

В литературе иногда можно встретить утверждение о том, что правило фаз Гиббса и правило фаз Гольдшмидта пригодны для закрытых систем, а для открытых систем справедливо правило фаз Коржинского. Как отмечал В.В. Доливо-Добровольский (2000) это утверждение ошибочно. Правило фаз Гиббса не накладывает никаких ограничений на характер взаимодействия системы с внешней средой и остаётся справедливым для любых равновесных систем. Правила Гольдшмидта и Коржинского вытекают из правила фаз Гиббса в случае наложения на систему дополнительных условий независимости некоторых интенсивных параметров (двух – в случае правила фаз Гольдшмидта и $(2 + k_{\text{впк}})$ – в случае правила фаз Коржинского).

В некоторых геохимических процессах температура или давление могут определяться внутренними процессами в системе, а не быть заданными внешней средой. Например, в процессе кристаллизации магмы температура зависит от хода процессов кристаллизации. Такая система описывается в метрике не потенциала Гиббса, а другого термодинамического потенциала – энталпии. В этом случае внешней средой задаются только давление и химические потенциалы вполне подвижных элементов. Правило фаз приобретает вид $n = k_{\text{ик}} - r + 1$, а максимальное число фаз $r_{\max} = k_{\text{ик}} + 1$.

Все сказанное выше о равновесности продуктов природных геохимических процессов – горных пород – отнюдь не исключает, конечно, того, что в ряде случаев горные породы и другие минеральные агрегаты оказываются системами явно неравновесными. Такие особенности минерального состава, как наличие зональных кристаллов (например, зонального плагиоклаза), одновременное присутствие нескольких полиморфных модификаций минералов, устойчивых в различных термодинамических условиях (например, кварца и кристобалита), наличие явно неравновесных ассоциаций минералов, противоречащих правилу фаз (например, одновременное присутствие магнезиального оливина и кварца в некоторых диабазах или корунда и кварца в некоторых вторичных кварцитах), явно говорит о неравновесности горной породы, о незавершенности процессов,

приводящих к формированию равновесной в данных условиях минеральной ассоциации. Такая незавершенность может быть обусловлена резким замедлением вплоть до практически полной остановки процессов (фазовых реакций) в результате быстрого изменения условий (например, быстрого охлаждения).

Большое значение при анализе геохимических процессов, особенно процессов метасоматоза, имеют такие системы, которые, являясь в целом неравновесными, на каждом отдельном достаточно малом участке равновесны или близки к равновесности. Подобные системы, называемые локально-равновесными или мозаично-равновесными, были впервые подробно рассмотрены Д.С.Коржинским.

5. ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ И ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ С УЧАСТИЕМ РАСТВОРОВ

В этом разделе рассматриваются теоретические основы термодинамического описания растворов, а также моделирования фазовых и химических равновесий с их участием. В силу того, что рассматриваемая в настоящем пособии область термодинамического моделирования охватывает главным образом геологические системы с участием водных растворов при термобарических параметрах, отвечающих приповерхностным условиям, основной акцент делается на методы расчёта, применяемые для растворов электролитов.

5.1. Термодинамическое описание растворов электролитов

Вода, самая распространённая жидкость на Земле, играет важную роль почти во всех геохимических и биохимических процессах. К ним относятся химическое выветривание, образование хемогенных и биогенных отложений, процессы диагенеза, переноса и накопления токсичных веществ, метаморфизма, а также магматические, метаморфические и метасоматические процессы. Таким образом, понимание поведения водных растворов является важным аспектом геохимии.

Исторически существуют две принципиально различные теории растворов: химическая, в которой все свойства растворов пытались объяснить образованием в них химических соединений (Менделеев и др.), и физическая, в которой растворенное вещество рассматривалось как газ, который заполняет инертный растворитель (Вант-Гофф, Аррениус и др.). Современная термодинамическая теория растворов электролитов признает важность как физических, так и химических взаимодействий между компонентами раствора. Рассмотрим некоторые основные понятия.

5.1.1. Идеальные и реальные растворы.

Понятие активности и коэффициента активности

Идеальные растворы. Понятие идеального раствора было введено по аналогии с понятием идеального газа, однако в отличие от идеального газа в идеальном растворе существует взаимодействие между компонентами. При образовании растворов обычно наблюдаются тепловые или объёмные эффекты, которые обусловлены изменением структуры компонентов при их переходе из индивидуального состояния в раствор. Идеальным раствором называют раствор, образование которого из компонентов (в том же агрегатном состоянии) не сопровождается тепловым эффектом и изменением объёма, а изменение энтропии рассчитывается так же, как изменение энтропии при смешении двух идеальных газов.

Для i -го компонента идеального раствора справедливо выражение

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT\ln X_i \quad (5.1)$$

где μ_i – химический потенциал i -го компонента раствора; μ_i^0 – стандартное значение химического потенциала, зависящее от температуры и давления; R – универсальная газовая постоянная, равная 8.314 Дж/(моль·К); T – абсолютная температура раствора; X_i – мольная доля i -го компонента в растворе. Это выражение аналогично выражению для химического потенциала компонента идеальной газовой смеси:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT\ln p_i,$$

где p_i – парциальное давление i -го компонента газовой смеси.

Растворы, близкие по свойствам к идеальным растворам, существуют в действительности. Они образуются из веществ, близких по своей природе, – смеси изомеров, смеси соседних гомологов в рядах органических соединений и т.д. Однако, разумеется, растворы электролитов не принадлежат к этому ряду, и для них понятие идеального раствора неприменимо в принципе.

Бесконечно разбавленные растворы. Бесконечно разбавленным называется раствор, в котором концентрация растворенного вещества бесконечно мала. В этом случае растворитель подчиняется законам идеальных растворов (например, для него справедливо уравнение (5.1)), а растворенное вещество в общем случае этим законам не подчиняется.

Неидеальные (реальные) растворы. Для термодинамического описания свойств реальных растворов Льюисом была введено понятие активности:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (5.2)$$

Активность (a_i) – величина, которая, будучи подставленной в термодинамические соотношения, выведенные для идеальных растворов, делает возможным их применение для реальных растворов.

Что же представляет собой активность? Это произведение концентрации компонента раствора на величину коэффициента активности, который, таким образом, является мерой отклонения раствора от идеальности. В зависимости от используемой шкалы выражения концентраций растворов в большинстве случаев применяется следующая система обозначений коэффициентов активности:

$$\text{моляльная шкала: } a_i(m) = \gamma_i m_i \quad (5.3)$$

$$\text{молярная шкала: } a_i(c) = \gamma_i c_i \quad (5.4)$$

$$\text{шкала мольных долей: } a_i(X) = f_i X_i \quad (5.5)$$

Здесь γ , y и f называются соответственно моляльным, молярным и рациональным коэффициентами активности. При термодинамическом моделировании в системах с участием растворов электролитов основной шкалой выражения концентраций растворов является моляльность (т. е. число молей растворенного вещества, приходящееся на 1 кг растворителя), поэтому в дальнейшем, за исключением специально оговоренных случаев, мы будем использовать для обозначения концентрации и коэффициента активности символы m и γ , соответственно.

При термодинамическом описании растворов электролитов обычно используют не коэффициенты активности отдельных ионов

γ_i , а так называемые *среднеионные коэффициенты активности* электролита, обозначаемые γ_{\pm} или γ_{MX} . Если в формуле электролита M – катион, а X – анион, то

$$(\gamma_{\text{MX}})^{\nu} = \gamma_M^{\nu_M} \gamma_X^{\nu_X} \text{ или } \gamma_{\text{MX}} = \sqrt[\nu]{\gamma_M^{\nu_M} \gamma_X^{\nu_X}} \quad (5.6)$$

Здесь ν_M и ν_X – числа ионов M и X в формуле электролита MX; $\nu = \nu_M + \nu_X$, например для NaCl и FeS₂:

$$\gamma_{\text{NaCl}} = \sqrt{\gamma_{\text{Na}} + \gamma_{\text{Cl}^-}}; \gamma_{\text{FeS}_2} = \sqrt[3]{\gamma_{\text{Fe}^{2+}} \gamma_{\text{S}_2^{2-}}}.$$

Наконец, для воды, поведение которой в растворах электролитов очевидным образом отлично от поведения растворенных веществ, удобнее использовать не коэффициент активности, а осмотический коэффициент φ , который вводится следующим образом:

$$\varphi = -\frac{55.51 \ln a_{\text{H}_2\text{O}}}{\sum m_i} \quad (5.7)$$

где $\sum m_i$ – сумма моляльных концентраций всех растворенных веществ, 55.51 – количество молей воды в 1 кг.

Таким образом, химические потенциалы i -го иона и воды в растворе равны соответственно

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i m_i \quad (5.8)$$

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 - RT \sum m_i \varphi / 55.51 \quad (5.9)$$

Величины γ_i и φ называют избыточными функциями растворов электролитов.

В уравнения (5.8) и (5.9) входят величины μ_i^0 и $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0$ – стандартные химические потенциалы растворенного компонента и воды. Какое состояние раствора является стандартным?

Стандартное состояние. Для растворителя (воды) стандартным является состояние чистого компонента, т. е. $\mu_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0$ при $X_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow 1$.

Однако для растворенного вещества в случае растворов электролитов выбор в качестве стандартного состояния чистого компонента мало пригоден, так как по своим свойствам растворенные вещества в чистом виде обычно существенно отличаются от раствора. Поэтому

для растворенного компонента (электролита) за стандартное состояние принимают гипотетический раствор, в котором среднеионный коэффициент активности этого компонента стремится к единице при стремлении концентрации к нулю.

5.1.2. Уравнение Дебая–Хюккеля. Ионная сила растворов электролитов

Поскольку к настоящему времени не создана строгая теория растворов электролитов, не существует единой универсальной формулы расчёта коэффициентов активности. Предложено несколько десятков различных моделей, каждая из которых имеет свои ограничения. Охарактеризуем кратко наиболее известные из них.

Исторически первым уравнением для расчёта коэффициентов активности в растворах электролитов является предложенное в 1923 г. Дебаем и Хюккелем выражение, не содержащее эмпирических параметров:

для коэффициента активности i -го иона

$$\lg \gamma_i = \frac{-Az_i^2\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}, \quad (5.10)$$

для среднеионного коэффициента активности

$$\lg \gamma_{\text{MX}} = \frac{-Az_M|z_X|\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}, \quad (5.10a)$$

где I – ионная сила раствора. Её вычисляют по формуле

$$I = 0.5 \sum_i m_i z_i^2,$$

где m_i и z_i – моляльность и заряд i -го иона, причём суммирование ведётся по всем ионам в растворе. Параметр a – расстояние максимального сближения ионов (величина, близкая к радиусам ионов, т.е. имеющая порядок 10^{-8} см); A и B – постоянные, зависящие от темпе-

ратуры и от диэлектрической проницаемости растворителя и вычисляемые с помощью фундаментальных констант (заряда электрона, числа Авогадро, константы Больцмана и др.).

Значения ~~этих~~ постоянных для водных растворов при расчётах в молярной шкале концентраций составляют при 25°C

$$A = 0.509; \quad B = 0.328 \cdot 10^8.$$

Величины A и B при разных температурах, а также значения параметра a для расчётов по уравнениям (5.10) и (5.10a) можно найти, например, в учебнике Борисов М.В., Шваров Ю.В. Термодинамика геохимических процессов.

В основе теории Дебая–Хюккеля лежат следующие основные положения и допущения:

1) все отклонения раствора от идеального связаны с электростатическим взаимодействием ионов; специфические взаимодействия другой природы не учитываются;

2) электростатические взаимодействия рассматриваются в виде взаимодействия центрального иона с ионной атмосферой. Ионная атмосфера представляется как избыточная плотность заряда противоположного знака, которая окружает центральный ион. Её заряд равен по абсолютной величине заряду центрального иона, а плотность заряда убывает при удалении от него. Например, так как катион притягивает анионы и отталкивает другие катионы, его ионная атмосфера заряжена отрицательно. Её заряд равен по абсолютной величине заряду катиона, а плотность заряда убывает при удалении от него.

Метод расчёта коэффициентов активности по уравнениям (5.10) и (5.10a) применим для разбавленных растворов. В области сильно-разбавленных растворов эти уравнения переходят в предельный закон Дебая–Хюккеля:

$$\lg \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}, \quad (5.11)$$

$$\lg \gamma_{\text{MX}} = -A|z_M z_X| \sqrt{I}. \quad (5.11a)$$

Уравнение Дебая-Хюккеля даёт результаты расчёта, хорошо совпадающие с экспериментальными данными, только в области концентраций до $n \cdot 0,01m$, поэтому дальнейшее развитие этого направления расчёта было связано с расширением концентрационной области выполнимости зависимости $\lg \gamma(I)$. Например, Гюнтерберг принял $Ba=1$ и записал уравнение (5.10) в виде

$$\lg \gamma_{\text{MX}} = \frac{-A|z_M z_X| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}. \quad (5.12)$$

При этом область применимости уравнения расширилась до $0.1m$, но оно является менее строгим, т.к. коэффициенты B и a , произведение которых при такой форме записи приняли равными единице, теряют физический смысл.

5.1.3. Другие методы расчёта коэффициентов активности

Поскольку неэмпирические уравнения для расчёта коэффициентов активности применимы лишь в очень узкой концентрационной области, при описании избыточных термодинамических функций более концентрированных растворов невозможно обойтись при расчётах без использования эмпирических параметров. В этом случае можно действовать двумя способами: отказаться от применения теории и использовать общие эмпирические функции для обработки, интерполяции и экстраполяции данных, или разработать теоретическую часть модели и дополнительно использовать эмпирические закономерности, которые позволили бы устранить расхождения между экспериментальными данными и результатами расчёта. Мы будем говорить лишь о моделях, находящихся в рамках второго способа, т.е. о полуэмпирических моделях, так как первый способ не позволяет получить термодинамически согласованные и обладающие экспрессионными свойствами выражения для коэффициентов активности.

Учёт наряду с дальнодействующими кулоновскими силами неэлектростатических взаимодействий ионов первым произвёл Гуггенгейм, который предложил объяснить отклонения от уравнения

Дебая–Хюккеля эффеktом короткодействующих специфических взаимодействий между катионами и анионами, взятыми попарно, и использовал для этого вириальное разложение $\ln\gamma$ (принцип специфических взаимодействий Бренстеда–Гутгенгейма):

$$\lg\gamma_{MX} = \frac{-A|z_M z_X|\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \frac{2\nu_M}{\nu_M + \nu_X} \sum_a \beta_{Ma} m_a + \frac{2\nu_X}{\nu_M + \nu_X} \sum_c \beta_{Xc} m_c,$$

где первый член отвечает за электростатические взаимодействия, а второй и третий – за короткодействующие специфические взаимодействия ионов разных знаков (a и c – индексы суммирования по анионам и катионам, соответственно, β – константы, аналогичные вторым вириальным коэффициентам в разложении свободной энергии Гиббса по моляльностям).

Таким образом, для бинарной системы было получено известное уравнение Гутгенгейма, содержащее варьируемый параметр b :

$$\lg\gamma_{MX} = \frac{-A|z_M z_X|\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + bI. \quad (5.13)$$

Модель Гутгенгейма положила начало целому направлению в моделировании избыточных термодинамических функций растворов электролитов, которое получило название модели специфических ионных взаимодействий. Его отличительной чертой является отказ от рассмотрения ассоциации ионов в растворе. Наиболее известные методы расчёта коэффициентов активности, относящиеся к этому направлению: уравнения Дэвиса, Бойда, Лицке и Стгаутона, Бромли и ряд других полуэмпирических методов, использующих для расчёта коэффициентов активности экспериментальные данные по бинарным системам (растворам индивидуальных электролитов в воде). Уравнения, учитывающие взаимодействия не только в бинарных, но и в тройных подсистемах, естественно, являются более сложными, расчёты коэффициентов активности с их помощью более трудоёмки, но и более точны. Обычно эти методы используют для расчёта эмпирических варьируемых параметров экспериментально определённую зависимость химического потенциала (активности или коэффициента активности) одного из компонентов от состава

бинарных и тройных систем – чаще всего это данные изопиестических измерений активности воды. К этой группе моделей относятся, например, уравнения Скетчерда, Ренона, а также уравнения Питцера, наиболее широко применяемые в настоящее время для расчёта коэффициентов активности солевых компонентов и осмотического коэффициента воды в концентрированных растворах электролитов.

Уравнение Питцера для осмотического коэффициента воды (φ) в случае многокомпонентной системы имеет следующий вид (уравнение для $\ln \gamma_{\text{MX}}$ имеет вид, аналогичный уравнению (2.14), и содержит те же варьируемые параметры):

$$\varphi - 1 = \left(\sum_i m_i \right)^{-1} \{ 2If^\varphi + 2 \sum_c \sum_a m_c m_a \left[B_{ca}^\varphi + \frac{\sum m_z}{|z_c z_a|^{1/2}} C_{ca}^\varphi \right] + \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \left[\theta_{cc'} + \sum_a m_a \psi_{cc'a} \right] + \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \left[\theta_{aa'} + \sum_c m_c \psi_{caa'} \right] \}, \quad (5.14)$$

где c, c', a, a', i – индексы суммирования по катионам, анионам или по всем ионам соответственно; $m_c, m_{c'}, m_a, m_{a'}, m_i$ – моляльности соответствующих ионов; z_c, z_a – заряды катионов и анионов; $I = 1/2 \sum m_i z_i^2$ – моляльная ионная сила раствора. Функция $f^\varphi = -A^\varphi [\sqrt{I}/(1 + b\sqrt{I})]$ характеризует вклад электростатических сил согласно теории Дебая–Хюккеля ($A^\varphi = 0.392$, $b=1.2$ для водных растворов при 25°C). Величина $B_{ca}^\varphi(I)$ отвечает короткодействующим взаимодействиям между ионами одного электролита; ее зависимость от ионной силы аппроксимируется с помощью уравнения

$$B_{ca}^\varphi = \beta_{ca}^{(0)} + \beta_{ca}^{(1)} \exp(-\alpha_1 \sqrt{I}) + \beta_{ca}^{(2)} \exp(-\alpha_2 \sqrt{I}). \quad (5.15)$$

Для сульфатов двухвалентных металлов Питцером рекомендованы значения $\alpha_1 = 1.4$, $\alpha_2 = 12$, для всех других типов электролитов $\alpha_1 = 2$, $\beta_{ca}^{(2)} = 0$. Параметры $\beta_{ca}^{(0)}$, $\beta_{ca}^{(1)}$, $\beta_{ca}^{(2)}$ и параметр C_{ca}^φ в уравнениях (5.14) и (5.15) не зависят от ионной силы и характеризуют бинарные ($\beta^{(0)}, \beta^{(1)}, \beta^{(2)}$) и тройные (C^φ) короткодействующие взаимодействия между ионами одного электролита. Они определяются на основе экспериментальных данных по активности воды или коэффициентам активности электролитов в бинарных системах. Параметры

θ и ψ отвечают бинарным и тройным короткодействующим взаимодействиям между ионами разных электролитов и рассчитываются на основе экспериментальных данных по тройным системам.

Более подробно об уравнениях Питцера и методах расчёта входящих в них эмпирических параметров можно прочесть, например, в монографии Чарыкова М.В., Чарыков Н.А. Термодинамическое моделирование процессов эвапоритовой седиментации.

Полуэмпирические методы расчёта избыточных термодинамических функций растворов, о которых до сих пор шла речь, основаны на принципе специфических ионных взаимодействий, согласно которому растворенные солевые компоненты находятся в форме свободных (неассоциированных) ионов, взаимодействующих между собой, причём наиболее важным фактором считается взаимодействие катионов и анионов. Альтернативной является группа методов, в основе которых лежит модель ионной ассоциации (или ионных пар) Бьееррума. С точки зрения этой модели, короткодействующие взаимодействия ионов в растворе могут быть представлены как образование ионных пар (или, в общем случае, ионных ассоциатов). Модель ионной ассоциации широко распространена и хорошо развита в геохимии маломинерализованных природных вод, а также морской воды.

Большую роль в развитии модели ионных пар сыграли работы Гаррелса, в которых были определены доли свободных ионов для компонентов морской воды и рассчитаны их коэффициенты активности. Максимальная доля свободных ионов (99 %) была установлена для Na и K, а минимальная (9 %) – для карбонат-ионов. Модель Гаррелса для морской воды получила свое развитие в работах Труслелла, Джонсона, Миллеро, Фритца и др. Согласно этим представлениям, активность i -го иона может быть представлена в виде

$$a_i = [i]_F \gamma_F^{(i)}, \quad (5.16)$$

где $[i]_F$ – концентрация свободного (неассоциированного) иона i ; $\gamma_F^{(i)}$ – его коэффициент активности, а также в виде

$$a_i = [i]_T \gamma_T^{(i)}, \quad (5.17)$$

где $[i]_T$ – общая концентрация иона i ; $\gamma_T^{(i)}$ – общий, или "стехиометрический", коэффициент активности. Пусть катион М и анион Х образуют ионную пару MX. Химическое равновесие между ней и свободными ионами характеризуется с помощью термодинамической константы ассоциации K_{MX}^* , которая определяется следующим образом:

$$K_{MX}^* = K_{MX} \frac{\gamma_F^{(M)} \gamma_F^{(X)}}{\gamma_F^{(MX)}}, \quad (5.18)$$

где K_{MX} – стехиометрическая константа ассоциации; $\gamma_F^{(M)}$, $\gamma_F^{(X)}$, $\gamma_F^{(MX)}$ – коэффициенты активности ионов и ионной пары соответственно.

Таким образом, применение подобной модели требует решения так называемой самосогласованной задачи: термодинамические константы ассоциации, коэффициенты активности ионов и их ассоциатов могут быть найдены исходя из знания детального состава раствора, а тот, в отличие от брутто-состава, обычно неизвестен из экспериментальных данных, и для его расчёта требуется знание коэффициентов активности. Поэтому расчёт равновесий необходимо носит итерационный характер. Можно отметить и такой недостаток модели ионной ассоциации, как нетермодинамические допущения при расчёте коэффициентов активности ионных ассоциатов и невозможность в связи с этим распространения методов их расчёта на системы, содержащие большее число компонентов и более концентрированные растворы. Так, Гаррелс принимает для морской воды коэффициент активности незаряженных ионных пар $\gamma_{MX} = 1.13$ (уподобляя эти частицы молекулам H_2CO_3), коэффициент активности ионных пар, имеющих заряд ± 1 , $\gamma_{MX} = 0.68$, для частиц, имеющих заряд ± 2 : $\gamma_{MX} = 0.22$; в модели Фритца коэффициенты активности нейтральных частиц в многокомпонентном растворе приравниваются коэффициентам активности в растворе NaCl той же ионной силы и рассчитываются исходя из параметров модели Хелгесона для γ_{CO_2} .

Таким образом, взаимодействия между ионами в растворе могут быть учтены двумя равноправными способами: с помощью констант равновесия, описывающих в явном виде образование всех возможных ассоциатов, и без рассмотрения ассоциации ионов в растворе, когда специфические взаимодействия между ними учитываются в неявном виде, через значения коэффициентов активности. Оба подхода успешно применяются при построении моделей геохимических процессов с участием растворов. При этом в случае концентрированных растворов (например, природных рассолов) предпочтение отдается принципу специфических взаимодействий (с использованием уравнений Питцера), а в случае маломинерализованных вод более распространены модели, основанные на использовании констант равновесия (в связи с большим числом компонентов модельных систем и многочисленностью частиц в растворе, для которых в литературе накоплено достаточное количество термодинамических данных).

5.2. Термодинамические расчёты химических равновесий в растворах

5.2.1. Общий подход к расчёту химических равновесий. Константа равновесия химической реакции

Рассмотрим сначала общий подход к расчёту химических равновесий внутри одной фазы – жидкого раствора.

Напомним, что для химической реакции



где A_1 и A_2 – исходные вещества; A_3 и A_4 – продукты реакции; ν_i – соответствующие стехиометрические коэффициенты, условие химического равновесия выглядит следующим образом:

$$\nu_1 \mu_1 + \nu_2 \mu_2 = \nu_3 \mu_3 + \nu_4 \mu_4$$

Подставим в это уравнение выражения для химических потенциалов компонентов раствора:

$$\nu_1(\mu_1^0 + RT \ln a_1) + \nu_2(\mu_2^0 + RT \ln a_2) = \nu_3(\mu_3^0 + RT \ln a_3) + \nu_4(\mu_4^0 + RT \ln a_4).$$

Перенесём все члены, не зависящие от состава раствора, в левую часть, а зависящие от состава раствора – в правую часть выражения:

$$\nu_1\mu_1^0 + \nu_2\mu_2^0 - \nu_3\mu_3^0 - \nu_4\mu_4^0 = RT(\nu_3 \ln a_3 + \nu_4 \ln a_4 - \nu_1 \ln a_1 - \nu_2 \ln a_2). \quad (5.19)$$

Правая часть этого уравнения может быть записана как

$$RT \ln \frac{a_3^{\nu_3} a_4^{\nu_4}}{a_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2}}.$$

Выражение под знаком логарифма представляет собой *константу равновесия* рассматриваемой реакции K :

$$K = \frac{a_3^{\nu_3} a_4^{\nu_4}}{a_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2}}. \quad (5.20)$$

Подчеркнём, что все a_i , входящие в это уравнение – это не произвольные значения активностей компонентов, а отвечающие состоянию равновесия рассматриваемой реакции.

Выражение (5.20) носит название закона действия масс (ЗДМ) и является универсальной основой количественного термодинамического описания всех видов химических равновесий в растворах: кислотно-основных, окислительно-восстановительных и равновесий комплексообразования. Однако расчёт каждого вида равновесий имеет свои особенности.

Рассмотрим теперь левую часть уравнения (5.19). Можно показать, что она представляет собой величину изменения свободной энергии Гиббса рассматриваемой реакции при условии, что все вещества находятся в стандартном состоянии, взятую с обратным знаком ($-\Delta_r G_{298}^0$):

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{298}^0 &= (\nu_3 \Delta_f G_{298}^0(A_3) + \nu_4 \Delta_f G_{298}^0(A_4)) \\ &- (\nu_1 \Delta_f G_{298}^0(A_1) + \nu_2 \Delta_f G_{298}^0(A_2)), \end{aligned}$$

где $\Delta_f G_{298}^0(A_i)$ – стандартная свободная энергия Гиббса образования вещества A_i , которая может быть найдена в справочной литературе.

Таким образом, из выражения (5.19) получаем важное уравнение, с помощью которого могут быть рассчитаны константы равновесия химических реакций, если известны $\Delta_f G_{298}^0$ продуктов и исходных веществ:

$$\Delta_r G_{298}^0 = -RT \ln K, \quad (5.21)$$

И, следовательно,

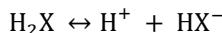
$$\ln K = -\frac{\Delta_r G_{298}^0}{RT} \text{ или } \lg K = -\frac{\Delta_r G_{298}^0}{2.203RT}. \quad (5.22)$$

5.2.2. Кислотно-основные равновесия

Перейдём к рассмотрению термодинамических расчётов различных видов равновесий в растворах и начнем с рассмотрения кислотно-основных равновесий. Шведский химик Сванте Август Аррениус (1859–1927) в конце XIX в. определил кислоту как водородсодержащее соединение, которое диссоциирует при растворении в воде, высвобождая протоны (H^+) и, таким образом, понижая pH раствора. Это удобное определение для составления химических реакций, хотя ионы H^+ взаимодействуют с молекулами воды с образованием ионов гидроксония ($H_3O_{\text{водн}}^+$). Аналогично, основание определяется как вещество, содержащее OH-группу, которая диссоциирует при растворении в воде, высвобождая OH^- (гидроксильные ионы) и, таким образом, повышая pH раствора.

В качестве примера кислотно-основного равновесия приведём расчёт форм, образующихся при диссоциации двухосновной кислоты H_2X (например, H_2CO_3 , H_2S , H_2SO_3 , H_2SO_4 , H_2Se , H_2SeO_3 , H_2SeO_4). В

растворе она может присутствовать в трёх формах – недиссоциированной (H_2X), частично диссоциированной (HX^-) и полностью диссоциированной (X^{2-}). Диссоциация по первой ступени



описывается константой

$$K_1 = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{HX}^-}}{a_{\text{H}_2\text{X}}};$$

диссоциация по второй ступени



– константой

$$K_2 = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{X}^{2-}}}{a_{\text{HX}^-}}.$$

Рассчитаем доли всех возможных форм от общей концентрации кислоты $m_{\text{H}_2\text{X}}$. Для этого запишем уравнение материального баланса, связывающее общую концентрацию H_2X с концентрациями ее отдельных форм:

$$m_{\text{H}_2\text{X}} = [\text{H}_2\text{X}] + [\text{HX}^-] + [\text{X}^{2-}]. \quad (5.23)$$

Здесь $m_{\text{H}_2\text{X}}$ – общая (валовая, брутто-) концентрация кислоты H_2X , а квадратные скобки означают концентрации отдельных форм. Концентрации в данном случае взяты в молярной шкале, поскольку, как уже говорилось, именно она является основной при термодинамическом описании растворов электролитов. Однако расчётные формулы не изменятся, если все концентрации будут выражены в мольной шкале, нужно лишь помнить, что в этом случае должны использоваться мольные же коэффициенты активности.

Выразим концентрации форм H_2X и HX^- через концентрацию формы X^{2-} . Для этого сначала перепишем выражения для констант диссоциации следующим образом:

$$K_1 = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{HX}^-} [\text{HX}^-]}{\gamma_{\text{H}_2\text{X}} [\text{H}_2\text{X}]};$$

$$K_2 = \frac{a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{X}^{2-}} [\text{X}^{2-}]}{\gamma_{\text{HX}^-} [\text{HX}^-]}.$$

Отсюда следует, что

$$[\text{HX}^-] = \frac{\gamma_{\text{X}^{2-}} a_{\text{H}^+} [\text{X}^{2-}]}{\gamma_{\text{HX}^-} K_2};$$

$$[\text{H}_2\text{X}] = \frac{\gamma_{\text{HX}^-} a_{\text{H}^+} [\text{HX}^-]}{\gamma_{\text{H}_2\text{X}}} = \frac{\gamma_{\text{X}^{2-}} a_{\text{H}^+}^2 [\text{X}^{2-}]}{\gamma_{\text{H}_2\text{X}} K_1 K_2}.$$

Подставим получившиеся выражения в уравнение материального баланса (5.23):

$$m_{\text{H}_2\text{X}} = [\text{X}^{2-}] \left(\frac{\gamma_{\text{X}^{2-}} a_{\text{H}^+}^2}{\gamma_{\text{H}_2\text{X}} K_1 K_2} + \frac{\gamma_{\text{X}^{2-}} a_{\text{H}^+}}{\gamma_{\text{HX}^-} K_1} \right) \quad (5.24)$$

Поделив обе части выражения (5.24) на $[\text{X}^{2-}]$ и приведя выражение в правой части к общему знаменателю, получим

$$\frac{m_{\text{H}_2\text{X}}}{[\text{X}^{2-}]} = \frac{\frac{\gamma_{\text{X}^{2-}}}{\gamma_{\text{H}_2\text{X}}} a_{\text{H}^+}^2 + \frac{\gamma_{\text{X}^{2-}}}{\gamma_{\text{HX}^-}} K_1 a_{\text{H}^+} + K_1 K_2}{K_1 K_2}.$$

Отсюда легко получить выражения для долей всех форм кислоты H_2X от ее общей концентрации:

$$\frac{[\text{X}^{2-}]}{m_{\text{H}_2\text{X}}} = \frac{K_1 K_2}{\frac{\gamma_{\text{X}^{2-}}}{\gamma_{\text{H}_2\text{X}}} a_{\text{H}^+}^2 + \frac{\gamma_{\text{X}^{2-}}}{\gamma_{\text{HX}^-}} K_1 a_{\text{H}^+} + K_1 K_2}; \quad (5.25)$$

$$\frac{[\text{X}^{2-}]}{m_{\text{H}_2\text{X}}} = \frac{\frac{\gamma_{\text{X}^{2-}}}{\gamma_{\text{HX}^-}} K_1 a_{\text{H}^+}}{\frac{\gamma_{\text{X}^{2-}}}{\gamma_{\text{H}_2\text{X}}} a_{\text{H}^+}^2 + \frac{\gamma_{\text{X}^{2-}}}{\gamma_{\text{HX}^-}} K_1 a_{\text{H}^+} + K_1 K_2}; \quad (5.26)$$

$$\frac{[\text{X}^{2-}]}{m_{\text{H}_2\text{X}}} = \frac{\frac{\gamma_{\text{X}^{2-}}}{\gamma_{\text{H}_2\text{X}}} a_{\text{H}^+}^2}{\frac{\gamma_{\text{X}^{2-}}}{\gamma_{\text{H}_2\text{X}}} a_{\text{H}^+}^2 + \frac{\gamma_{\text{X}^{2-}}}{\gamma_{\text{HX}^-}} K_1 a_{\text{H}^+} + K_1 K_2}; \quad (5.27)$$

При расчёте кислотно-основных равновесий с участием микрокомпонентов с низкими значениями суммарных активностей в природных маломинерализованных водах коэффициенты активности

могут быть приняты равными единице.

В этом случае выражения (5.25)–(5.27) принимают более простой вид:

$$\frac{[X^{2-}]}{m_{H_2X}} = \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1 K_2};$$

$$\frac{[HX^-]}{m_{H_2X}} = \frac{K_1[H^+]}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1 K_2};$$

$$\frac{[H_2X]}{m_{H_2X}} = \frac{K_1[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1 K_2} =$$

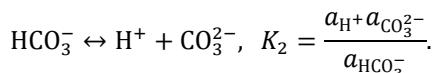
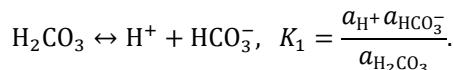
В случае трёхосновной кислоты (например, H_5PO_4 , H_5AsO_4 , H_5AsO_5) получаем четыре уравнения, аналогичные (5.25)–(5.27) для четырёх миграционных форм H_3X , H_2X^- , HX^{2-} и X^{3-} .

Графически зависимость долей различных миграционных форм от величины pH изображают с помощью диаграмм, примеры которых представлены на рис. 5.1.

Видно, что преобладание той или иной формы при заданном значении pH определяется константами диссоциации кислоты. Таким образом, именно эти константы являются необходимыми термодинамическими параметрами для расчёта кислотно-основных равновесий. Их значения могут быть взяты из литературы или рассчитаны по уравнению (5.22).

Пример 1. Рассчитать константы диссоциации и доли различных форм угольной кислоты при $25^\circ C$, построить график их зависимости от pH. Коэффициенты активности частиц в растворе принять равными 1.

Решение. Запишем уравнения диссоциации угольной кислоты и соответствующие выражения для констант диссоциации.



В общем случае (если не удалось найти в справочной литературе непосредственно значения K_1 и K_2), рассчитаем их сами, используя данные о стандартных термодинамических функциях образования всех веществ, участвующих в приведённых выше реакциях. Для этого можно воспользоваться, например, таблицами термодинамических данных, приведёнными в учебниках Борисов М.В., Шваров Ю.В. Термодинамика геохимических процессов, Булах А.Г., Кривовичев В.Г., Золотарев А.А. Формулы минералов. Термодинамический анализ в минералогии и геохимии, или в справочнике Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин (для геологов).

Выпишем значения $\Delta_f G_{298}^0$ для всех веществ (в том числе ионов), участвующих в реакциях:

Частица в рас- творе	$\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль
H^+	0
CO_3^{2-}	-527.81
HCO_3^-	-586.77
H_2CO_3	-623.08

Найдём изменения стандартной свободной энергии Гиббса ($\Delta_f G_{298}^0$) в ходе протекания реакций диссоциации и затем, по формуле (5.22) рассчитаем логарифмы констант равновесия этих реакций:

$$1) \Delta_r G_{298}^0(1) = (\Delta_f G_{298}^0(\text{H}^+) + \Delta_f G_{298}^0(\text{HCO}_3^-)) - \Delta_f G_{298}^0(\text{H}_2\text{CO}_3) = 36310 \text{ Дж.}$$

$$\lg K_1 = -\frac{\Delta_r G_{298}^0(1)}{2.303RT} = -\frac{36310 \text{ Дж}}{2.303 \cdot 8.314 \text{ (Дж/К)} \cdot 298 \text{ К}} = -6.37.$$

$$2) \Delta_r G_{298}^0(2) = (\Delta_f G_{298}^0(\text{H}^+) + \Delta_f G_{298}^0(\text{CO}_3^{2-})) - \Delta_f G_{298}^0(\text{HCO}_3^-) = 58960 \text{ Дж.}$$

$$\lg K_2 = -\frac{\Delta_r G_{298}^0(2)}{2.303RT} = -\frac{58960 \text{ Дж}}{2.303 \cdot 8.314 \text{ (Дж/К)} \cdot 298 \text{ К}} = -10.34.$$

$$K_1 = 10^{-6.37} \text{ и } K_2 = 10^{-10.34}.$$

Таким образом, значения констант диссоциации угольной кислоты составляют:

$$K_1 = 10^{-6.37} \text{ и } K_2 = 10^{-10.34}.$$

Подставим эти значения в формулы для расчёта доли различных форм H_2CO_3 :

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{m_{\text{H}_2\text{CO}_3}} = \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2};$$

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{m_{\text{H}_2\text{CO}_3}} = \frac{K_1 [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2};$$

$$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{m_{\text{H}_2\text{CO}_3}} = \frac{K_1 [\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2}.$$

и проведём расчёт в интервале pH от 1 до 14 (например, с помощью программы Excel):

Таблица 5.1. Результаты расчёта долей различных форм угольной кислоты в зависимости от pH раствора.

pH	a_{H^+}	$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{m_{\text{H}_2\text{CO}_3}}$	$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{m_{\text{H}_2\text{CO}_3}}$	$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{m_{\text{H}_2\text{CO}_3}}$
1	0.1	1.97268E-15	4,29822E-06	0,999996
2	0.01	1.97261E-13	4.29806E-05	0.999957
3	0.001	1.97184E-11	0.000429639	0.99957
4	0.0001	1.96425E-09	0.004279844	0.99572
5	0.00001	1.89139E-07	0.041211043	0.958789
6	0.000001	1.37966E-05	0.300609077	0.699377
7	0.0000001	0.000372191	0.810956136	0.188672
8	0.00000001	0.004465158	0.972899997	0.022635
9	0.000000001	0.043783994	0.953996501	0.00222
10	1E-10	0.314526993	0.685313567	0.000159
11	1E-11	0.821090792	0.178905046	4.16E-06
12	1E-12	0.978675871	0.021324079	4.96E-08
13	1E-13	0.997825866	0.002174133	5.06E-10
14	1E-14	0.99978216	0.00021784	5.07E-12

Построим график зависимости долей отдельных форм (полностью диссоциированной, недиссоциированной и промежуточной) от pH (см. рис.5.1).

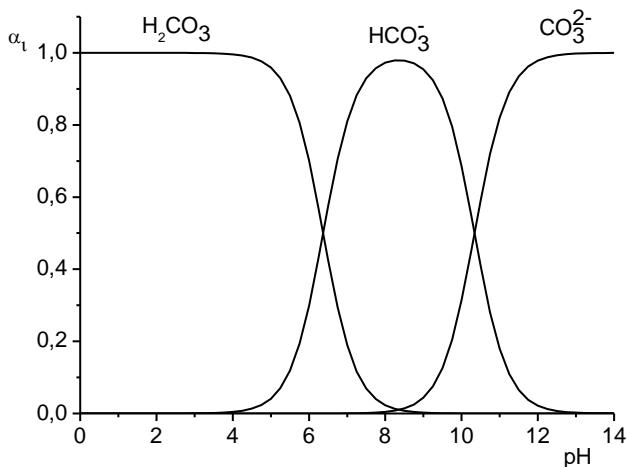
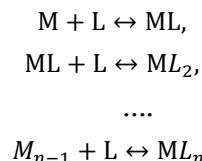


Рис. 5.1. Диаграмма распределения форм угольной кислоты I в растворе при 25°C (α_i – доля формы от общей концентрации кислоты).

5.2.3. Комплексообразование

Равновесия комплексообразования в растворах принято характеризовать с помощью констант устойчивости. Эти константы могут быть ступенчатыми или полными.

Рассмотрим в качестве примера расчёт равновесных форм, образованных ассоциацией катиона металла M и лиганда L. Комплексные соединения образуются ступенчато – последовательно присоединяя лиганды вплоть до достижения координационного насыщения. Уравнения реакций ассоциации запишем следующим образом:



Здесь n – координационное число. Каждая стадия процесса комплексообразования характеризуется ступенчатой константой

устойчивости K , представляющей собой константу равновесия соответствующей реакции:

$$K_1 = \frac{a_{\text{ML}}}{a_{\text{M}} a_{\text{L}}}; \quad K_2 = \frac{a_{\text{ML}_2}}{a_{\text{ML}} a_{\text{L}}}; \quad \dots \quad K_n = \frac{a_{\text{ML}_n}}{a_{\text{ML}_{n-1}} a_{\text{L}}}.$$

Кроме ступенчатых констант используют и так называемые *полные константы устойчивости* β , имеющие для того же комплексного соединения следующий вид:

$$\beta_1 = \frac{a_{\text{ML}}}{a_{\text{M}} a_{\text{L}}}; \quad \beta_2 = \frac{a_{\text{ML}_2}}{a_{\text{M}} a_{\text{L}}^2}; \quad \dots \quad \beta_n = \frac{a_{\text{ML}_n}}{a_{\text{M}} a_{\text{L}}^n}.$$

Легко показать, что $\beta_n = \prod_{i=1}^n K_i$

Аналогично тому, как мы рассчитывали доли различных форм, образующихся при диссоциации кислоты, от ее общей концентрации, можно рассчитать доли различных миграционных форм (свободного иона и комплексов) от суммарного содержания компонента. Распределение будет зависеть от величин констант устойчивости и от концентрации (активности) лиганда.

Запишем уравнение материального баланса:

$$m_{\text{M}} = [\text{M}] + [\text{ML}] + [\text{ML}_2] + \dots + [\text{ML}_n] \quad (5.28)$$

Здесь m_{M} – общая (валовая, брутто-) концентрация металла M , а квадратные скобки означают концентрации отдельных форм. Выразим концентрацию i -го ассоциата через концентрацию свободного иона M :

$$[\text{ML}_i] = \frac{\gamma_{\text{M}} a_{\text{L}}^i \beta_i [\text{M}]}{\gamma_{\text{ML}_i}}$$

и подставим это выражение в уравнение материального баланса:

$$m_{\text{M}} = [\text{M}] + \frac{\gamma_{\text{M}} a_{\text{L}} \beta_1 [\text{M}]}{\gamma_{\text{ML}_1}} + \frac{\gamma_{\text{M}} a_{\text{L}}^2 \beta_2 [\text{M}]}{\gamma_{\text{ML}_2}} + \dots + \frac{\gamma_{\text{M}} a_{\text{L}}^n \beta_n [\text{M}]}{\gamma_{\text{ML}_n}}. \quad (5.29)$$

Поделим обе части выражения (6.29) на концентрацию свободного иона $[\text{M}]$:

$$\frac{m_M}{[M]} = 1 + \frac{\gamma_M a_L \beta_1}{\gamma_{ML}} + \frac{\gamma_M a_L^2 \beta_2}{\gamma_{ML_2}} + \dots + \frac{\gamma_M a_L^n \beta_n}{\gamma_{ML_n}} = \Phi(a_L). \quad (5.30)$$

Отсюда легко найти доли свободного иона и ассоциированных форм от общей концентрации элемента М в растворе:

$$\frac{[M]}{m_M} = \frac{1}{\Phi(a_L)}; \frac{[ML]}{m_M} = \frac{\gamma_M a_L \beta_1}{\gamma_{ML} \Phi(a_L)}; \dots \frac{[ML_n]}{m_M} = \frac{\gamma_M a_L^n \beta_n}{\gamma_{ML_n} \Phi(a_L)}. \quad (5.31)$$

Пример 2. Рассчитать константы устойчивости гидроксокомплексов Al и доли свободных ионов Al^{3+} и комплексных частиц в растворе при $\text{pH } 6$ и при 25°C . Коэффициенты активности частиц в растворе принять равными 1.

Решение. Запишем уравнения образования гидроксокомплексов Al и соответствующие выражения для констант устойчивости.

$$1) \text{Al}^{3+} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{AlOH}^{2+}, \quad \beta_1 = \frac{a_{\text{AlOH}^{2+}}}{a_{\text{Al}^{3+}} a_{\text{OH}^-}};$$

$$2) \text{Al}^{3+} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Al(OH)}_2^+, \quad \beta_2 = \frac{a_{\text{Al(OH)}_2^+}}{a_{\text{Al}^{3+}} a_{\text{OH}^-}^2};$$

$$3) \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Al(OH)}_3^0, \quad \beta_3 = \frac{a_{\text{Al(OH)}_3^0}}{a_{\text{Al}^{3+}} a_{\text{OH}^-}^3};$$

$$4) \text{Al}^{3+} + 4\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Al(OH)}_4^-, \quad \beta_4 = \frac{a_{\text{Al(OH)}_4^-}}{a_{\text{Al}^{3+}} a_{\text{OH}^-}^4}.$$

В общем случае (если не удалось найти в справочной литературе непосредственно значения констант устойчивости), рассчитаем их сами, используя данные о стандартных термодинамических функциях образования всех веществ, участвующих в приведённых выше реакциях. Для этого можно воспользоваться, например, таблицами термодинамических данных, приведёнными в учебнике Борисов М.В., Шваров Ю.В. Термодинамика геохимических процессов.

Выпишем значения $\Delta_f G_{298}^0$ для всех частиц, участвующих в реакциях:

частица в рас- творе	$\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль
OH^-	-157.28
Al^{3+}	-490.07
Al(OH)^{2+}	-698.49
Al(OH)_2^+	-904.67
Al(OH)_3^0	-1106.77
Al(OH)_4^-	-1304.83

Найдём изменения стандартной свободной энергии Гиббса ($\Delta_r G_{298}^0$) в ходе протекания реакций комплексообразования и затем, по формуле (5.22) рассчитаем логарифмы констант равновесия этих реакций:

$$1) \Delta_r G_{298}^0(1) = \Delta_f G_{298}^0(\text{Al(OH)}^{2+}) - [\Delta_f G_{298}^0(\text{Al}^{3+}) + \Delta_f G_{298}^0(\text{OH}^-)] = -51140 \text{ Дж.}$$

$$\lg \beta_1 = -\frac{\Delta_r G_{298}^0(1)}{2.303RT} = -\frac{-51140 \text{ Дж}}{2.303 \cdot 8.314 (\text{Дж/К}) \cdot 298 \text{ К}} = 8.96.$$

$$2) \Delta_r G_{298}^0(2) = \Delta_f G_{298}^0(\text{Al(OH)}_2^+) - [\Delta_f G_{298}^0(\text{Al}^{3+}) + 2\Delta_f G_{298}^0(\text{OH}^-)] = -100040 \text{ Дж.}$$

$$\lg \beta_2 = -\frac{\Delta_r G_{298}^0(2)}{2.303RT} = -\frac{-100040 \text{ Дж}}{2.303 \cdot 8.314 (\text{Дж/К}) \cdot 298 \text{ К}} = 17.53.$$

$$3) \Delta_r G_{298}^0(3) = \Delta_f G_{298}^0(\text{Al(OH)}_3^0) - [\Delta_f G_{298}^0(\text{Al}^{3+}) + 3\Delta_f G_{298}^0(\text{OH}^-)] = -144860 \text{ Дж.}$$

$$\lg \beta_3 = -\frac{\Delta_r G_{298}^0(3)}{2.303RT} = -\frac{-144860 \text{ Дж}}{2.303 \cdot 8.314 (\text{Дж/К}) \cdot 298 \text{ К}} = 25.38.$$

$$4) \Delta_r G_{298}^0(4) = \Delta_f G_{298}^0(\text{Al(OH)}_4^-) - [\Delta_f G_{298}^0(\text{Al}^{3+}) + 4\Delta_f G_{298}^0(\text{OH}^-)] = -185640 \text{ Дж.}$$

$$\lg \beta_4 = -\frac{\Delta_r G_{298}^0(4)}{2.303RT} = -\frac{-185640 \text{ Дж}}{2.303 \cdot 8.314 (\text{Дж/К}) \cdot 298 \text{ К}} = 32.53.$$

Таким образом, значения полных констант устойчивости гидроксокомплексов алюминия составляют: $\beta_1 = 10^{8.96}$, $\beta_2 = 10^{17.53}$, $\beta_3 = 10^{25.38}$, $\beta_4 = 10^{32.53}$.

Рассчитаем величину $\Phi(a_L)$ из формулы (5.30) с учётом того, что коэффициенты активности всех частиц в растворе мы принимаем равными 1, а $a_{\text{OH}^-} = 10^{-14+\text{pH}} = 10^{-8}$.

$$\Phi(a_L) = 1 + a_{OH^-} \beta_1 + a_{OH^-}^2 \beta_2 + a_{OH^-}^3 \beta_3 + a_{OH^-}^4 \beta_4 =$$

$$1 + 10^{8.96} \cdot 10^{-8} + 10^{17.53} \cdot 10^{-16} + 10^{25.38} \cdot 10^{-24} + 10^{32.53} \cdot 10^{-32}$$

$$= 62.27.$$

Подставляя полученные значения в формулу (6.31) для расчёта долей свободного иона и ассоциированных форм от общей концентрации Al в растворе, получаем:

$$\frac{[Al^{3+}]}{m_{Al}} = 0.016; \quad \frac{[AlOH^{2+}]}{m_{Al}} = 0.146; \quad \frac{[Al(OH)_2^+]}{m_{Al}} = 0.544;$$

$$\frac{[Al(OH)_3^0]}{m_{Al}} = 0.385; \quad \frac{[Al(OH)_4^-]}{m_{Al}} = 0.054.$$

Таким образом, преобладающими формами при pH 6 являются $Al(OH)_2^+$ и $Al(OH)_3^0$.

График зависимости распределения долей свободного иона и комплексных частиц от активности лиганда можно видеть на рис. 5.2 (на примере гидрококомплексов алюминия).

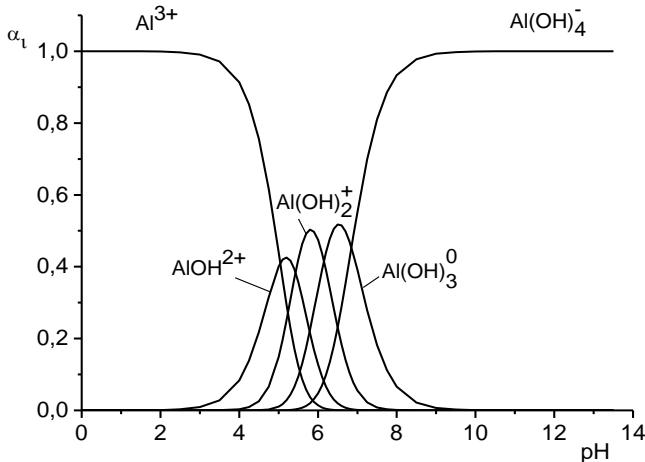
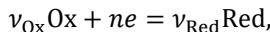


Рис. 5.2. Диаграмма распределения форм гидрокомплексов алюминия при 25°C (α_i – доля формы i от общей концентрации алюминия в растворе).

5.2.4. Окислительно-восстановительные равновесия

Количественной термодинамической характеристикой окислительно-восстановительных процессов в растворах служит величина восстановительного (электродного) потенциала.

Уравнение восстановительной полуреакции можно записать следующим образом:



где Ox и Red – окисленная и восстановленная формы; ν_{Ox} и ν_{Red} – их стехиометрические коэффициенты; n – число электронов, участвующих в полуреакции.

Изменение свободной энергии Гиббса такой полуреакции связано с ее электродным потенциалом уравнением

$$\Delta_r G = -nFE, \quad (5.32)$$

где E – электродный потенциал; F – постоянная Фарадея, равная 96485 Кл/моль.

С другой стороны, изменение свободной энергии Гиббса полуреакции складывается из стандартной величины $\Delta_r G^0$ и слагаемого, содержащего активности компонентов:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{a_{\text{Red}}^{\nu_{\text{Red}}}}{a_{\text{Ox}}^{\nu_{\text{Ox}}}} \quad (5.33)$$

Здесь a_{Ox} и a_{Red} – активности окисленной и восстановленной форм. Выразим величину электродного потенциала из формулы (5.32) с учётом (5.33):

$$E = -\frac{\Delta_r G^0}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}}^{\nu_{\text{Red}}}}{a_{\text{Ox}}^{\nu_{\text{Ox}}}}$$

или

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}}^{\nu_{\text{Red}}}}{a_{\text{Ox}}^{\nu_{\text{Ox}}}},$$

где E^0 – стандартный электродный (восстановительный) потенциал,

$$E^0 = -\frac{\Delta_r G^0}{nF}. \quad (5.34)$$

Наконец, получаем окончательное выражение:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}^{\nu_{\text{Ox}}}}{a_{\text{Red}}^{\nu_{\text{Red}}}}. \quad (5.35)$$

Полученное выражение носит название уравнения Нернста. Подставив в (5.35) численные значения R и F , значение $T=298$ К (25°C) и множитель 2.303 для перехода от натурального логарифма к десятичному, получим следующий вид уравнения Нернста:

$$E = E^0 + \frac{2.303 \cdot 8.315 \cdot 298}{n \cdot 96485} \lg \frac{a_{\text{Ox}}^{\nu_{\text{Ox}}}}{a_{\text{Red}}^{\nu_{\text{Red}}}} = E^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}^{\nu_{\text{Ox}}}}{a_{\text{Red}}^{\nu_{\text{Red}}}}. \quad (5.36)$$

Если в окислительно-восстановительном процессе участвуют ионы водорода, уравнение имеет вид

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}^{\nu_{\text{Ox}}} a_{\text{H}^+}^m}{a_{\text{Red}}^{\nu_{\text{Red}}}}$$

для полуреакции $\nu_{\text{Ox}}\text{Ox} + m\text{H}^+ + n\bar{e} = \nu_{\text{Red}}\text{Red}$, или

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}^{\nu_{\text{Ox}}}}{a_{\text{Red}}^{\nu_{\text{Red}}} a_{\text{H}^+}^m}$$

для полуреакции $\nu_{\text{Ox}}\text{Ox} + n\bar{e} = \nu_{\text{Red}}\text{Red} + m\text{H}^+$.

Учитывая, что $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$, получим следующий вид уравнений зависимости электродного потенциала от pH :

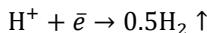
$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}^{\nu_{\text{Ox}}}}{a_{\text{Red}}^{\nu_{\text{Red}}}} - \frac{0.059m}{n} \text{pH}; \quad (5.37)$$

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}^{\nu_{\text{Ox}}}}{a_{\text{Red}}^{\nu_{\text{Red}}}} + \frac{0.059m}{n} \text{pH}; \quad (5.38)$$

где n – число электронов, а m – число ионов H^+ , участвующих в восстановительной полуреакции.

Из уравнения Нернста следует, что стандартный восстановительный потенциал E^0 представляет собой потенциал электрода, погруженного в раствор, содержащий окисленную и восстановленную формы элемента при равных значениях их активности и $a_{\text{H}^+} = 1$.

Поскольку реальный электродный потенциал измеряется в системе, где протекают не менее двух полуреакций, одну из окисительно-восстановительных систем необходимо выбрать в качестве нулевой, для которой $E^0=0$. Такой системой является система водорода:



(при условии, что $a_{\text{H}^+} = 1$ и давление газообразного водорода равно 1 бар).

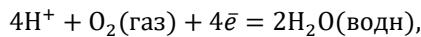
При изучении природных процессов обычно рассматривается зависимость окислительно-восстановительного потенциала от рН минералообразующей среды и используется величина Eh, являющаяся суммарным показателем степени окисленности или восстановленности компонентов раствора. Эта величина представляет собой результирующий показатель протекания всех возможных окислительно-восстановительных процессов в системе. Компоненты природных вод, влияющие на величину Eh, называются электрохимически активными. Если это влияние имеет решающее значение, они называются потенциалздающими. Реальное значение Eh и окислительно-восстановительный потенциал потенциалздающей системы оказываются близки между собой.

Преобладающие миграционные формы химических элементов, связанные с окислительно-восстановительными и кислотно-основными процессами, качественно можно установить из специальных диаграмм (диаграммы Eh–pH, или диаграммы Пурбэ). На них графически представлена зависимость Eh от pH для всех окислительно-восстановительных реакций, которые могут протекать в водной среде с участием рассматриваемого химического элемента, а также в виде вертикальных линий нанесены границы, отвечающие значе-

ниям pH, при которых происходит образование различных гидратированных форм. Линии делят диаграмму на отдельные поля, называемые полями преобладания. Точкам, лежащим в той или иной области преобладания, отвечает равновесное сосуществование двух или более ионов в растворе, но активность одного из ионов больше активности всех остальных. Преобладающая форма указывается на диаграмме. На все Eh-pH диаграммы наносят также верхнюю и нижнюю границы устойчивости воды – линии, отвечающие электрохимическим равновесиям воды с кислородом и водородом при давлении данных газов, равном 1 бар. Область, заключённая между этими двумя линиями, является областью устойчивости воды.

Как видно из уравнений (5.37) и (5.38), положение линий на Eh-pH диаграмме должно зависеть стандартного электродного потенциала, pH, и от активности ионов в растворе, участвующих в установлении данного окислительно-восстановительного равновесия (a_{ox} и a_{Red}). Стандартный электродный потенциал рассчитывается по формуле (5.35). Таким образом, в уравнении Нернста первое слагаемое учитывает влияние на величину Eh природы веществ, а второе – их активности в растворе. Кроме того, при расчётах следует иметь в виду, что оба члена в уравнении изменяются с температурой.

Построение диаграмм Eh-pH. Прежде чем перейти к расчёту диаграммы Eh-pH конкретной геохимической системы, рассчитаем две границы поля стабильности воды. Верхний предел устойчивости воды определяется равновесием между водой и кислородом при давлении 1 бар. Чтобы иметь возможность изобразить границу устойчивости воды на графике, осями координат которого являются Eh и pH, напишем восстановительную полуреакцию между водой и кислородом:



Рассчитаем $\Delta_r G_{298}^0$ и затем E^0 :

$$\Delta_r G_{298}^0 = 2(-237\ 129) = -474\ 258 \text{ Дж};$$

$$E^0 = \frac{\Delta_r G_{298}^0}{nF} = -\frac{-474\ 258}{4 \cdot 96485} = 1.23 \text{ В.}$$

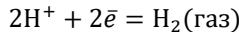
Из уравнения Нернста (5.37) для этой полуреакции имеем:

$$Eh = E^0 + \frac{0.059}{4} \ln \frac{P_{O_2} a_{H^+}^4}{a_{H_2O}^2}$$

Подставив в последнее уравнение $P_{O_2} = 1$ бар и считая $a_{H_2O} = 1$, получим уравнение границы устойчивости воды в зависимости от Eh и pH:

$$Eh = 1.23 - 0.059pH$$

Нижний предел устойчивости воды определялся равновесием между водой и водородом при давлении 1 бар. Для границы H_2 (газ) — H_2O запишем полуреакцию



$\Delta_r G_{298}^0 = 0$, поскольку изобарные потенциалы H^+ , \bar{e} и H_2 равны

$$0, \text{ а значит и } E^0 = 0.$$

и

$$Eh = 0 - \frac{0.059}{2} \lg \frac{a_{H^+}^2}{P_{H_2}}$$

или при $P_{H_2} = 1$ бар

$$Eh = -0.059pH.$$

Пример 3. Построить Eh–pH диаграмму для системы Mn-H₂O при 25°C. Активность иона Mn²⁺ в растворе принять равной 10⁻⁶.

Уравнения реакций:

1. $MnO + 2H^+ + 2\bar{e} = Mn^0 + H_2O$
2. $Mn_3O_4 + 2H^+ + 2\bar{e} = 3MnO + H_2O$
3. $3Mn_2O_3 + 2H^+ + 2\bar{e} = 2Mn_3O_4 + H_2O$
4. $2MnO_2 + 2H^+ + 2\bar{e} = Mn_2O_3 + H_2O$
5. $Mn^{2+} + 2\bar{e} = Mn^0$
6. $Mn_3O_4 + 8H^+ + 2\bar{e} = 3Mn^{2+} + 4H_2O$
7. $Mn_2O_3 + 6H^+ + 2\bar{e} = 2Mn^{2+} + 3H_2O$
8. $MnO_2 + 4H^+ + 2\bar{e} = Mn^{2+} + 2H_2O$
9. $Mn^{2+} + H_2O = MnO + 2H^+$

Решение.

1). Из приведённых выше реакций только первые 8 являются уравнениями восстановительных полуреакций. Для них найдём значения стандартных восстановительных потенциалов E^\ominus . В общем случае (если не удалось найти в справочной литературе непосредственно значения E^\ominus), рассчитаем их сами, используя данные о стандартных термодинамических функциях образования всех веществ, участвующих в приведённых выше восстановительных полуреакциях. Для этого можно воспользоваться, например, базой данных “Термические константы веществ” или справочным изданием *Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., Schumm R.H., Halow I., Bailey S.M., Churney K.L., Nuttall R.L. The NBS tables of chemical thermodynamic properties: selected values for inorganic and C₁ and C₂ organic substances in SI units*.

Выпишем значения $\Delta_f G^\ominus$ для всех веществ (в том числе ионов), участвующих в полуреакциях 1-8:

Вещество или частица в рас- творе	$\Delta_f G_{298}^\ominus$, кДж/моль
H ⁺	0
Mn	0
MnO	-362.9
Mn ₃ O ₄	-1283.2
Mn ₂ O ₃	-881.1
MnO ₂	-465.14
Mn ²⁺	-228.1
H ₂ O	-237.13

Найдём изменения стандартной свободной энергии Гиббса ($\Delta_r G^\ominus$) в ходе протекания полуреакций 1-8 и затем, по формуле (5.34) значения стандартных восстановительных потенциалов E^\ominus :

$$1. \Delta_r G_1^\ominus = [\Delta_f G^\ominus(\text{Mn}) + \Delta_f G^\ominus(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta_f G^\ominus(\text{MnO}) + 2\Delta_f G^\ominus(\text{H}^+)] = 125770 \text{ Дж.}$$

$$E_1^\ominus = -\frac{\Delta_r G_1^\ominus}{nF} = -\frac{125770}{2 \cdot 96485} = -0.651 \text{ В.}$$

$$2. \Delta_r G_2^0 = [3\Delta_f G^0(\text{MnO}) + \Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta_f G^0(\text{Mn}_3\text{O}_4) + 2\Delta_f G^0(\text{H}^+)] = -42630 \text{ Дж.}$$

$$E_2^0 = -\frac{\Delta_r G_2^0}{nF} = -\frac{-42630}{2 \cdot 96485} = 0.221 \text{ В.}$$

$$3. \Delta_r G_3^0 = [2\Delta_f G^0(\text{Mn}_3\text{O}_4) + \Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta_f G^0(\text{Mn}_2\text{O}_3) + 2\Delta_f G^0(\text{H}^+)] = -160230 \text{ Дж.}$$

$$E_3^0 = -\frac{\Delta_r G_3^0}{nF} = -\frac{-160230}{2 \cdot 96485} = 0.830 \text{ В.}$$

$$4. \Delta_r G_4^0 = [\Delta_f G^0(\text{Mn}_2\text{O}_3) + \Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta_f G^0(\text{MnO}_2) + 2\Delta_f G^0(\text{H}^+)] = -187950 \text{ Дж.}$$

$$E_4^0 = -\frac{\Delta_r G_4^0}{nF} = -\frac{-187950}{2 \cdot 96485} = 0.974 \text{ В.}$$

$$5. \Delta_r G_5^0 = \Delta_f G^0(\text{Mn}) - \Delta_f G^0(\text{Mn}^{2+}) = 228100 \text{ Дж.}$$

$$E_5^0 = -\frac{\Delta_r G_5^0}{nF} = -\frac{228100}{2 \cdot 96485} = -1.18 \text{ В.}$$

$$6. \Delta_r G_6^0 = [3\Delta_f G^0(\text{Mn}^{2+}) + 4\Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta_f G^0(\text{Mn}_3\text{O}_4) + 8\Delta_f G^0(\text{H}^+)] = -349620 \text{ Дж.}$$

$$E_6^0 = -\frac{\Delta_r G_6^0}{nF} = -\frac{-349620}{2 \cdot 96485} = 1.812 \text{ В.}$$

$$7. \Delta_r G_7^0 = [2\Delta_f G^0(\text{Mn}^{2+}) + 3\Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta_f G^0(\text{Mn}_2\text{O}_3) + 6\Delta_f G^0(\text{H}^+)] = -286490 \text{ Дж.}$$

$$E_7^0 = -\frac{\Delta_r G_7^0}{nF} = -\frac{-286490}{2 \cdot 96485} = 1.485 \text{ В.}$$

$$8. \Delta_r G_8^0 = [\Delta_f G^0(\text{Mn}^{2+}) + 2\Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta_f G^0(\text{MnO}_2) + 4\Delta_f G^0(\text{H}^+)] = -237220 \text{ Дж.}$$

$$E_8^0 = -\frac{\Delta_r G_8^0}{nF} = -\frac{-237220}{2 \cdot 96485} = 1.229 \text{ В.}$$

2). Запишем уравнения зависимости Eh от pH для построения на диаграмме линий, отвечающих реакциям 1-8 с учётом того, что активность иона Mn²⁺ в растворе равна 10⁻⁶.

1. Линия, разграничитывающая поля устойчивости Mn и MnO.

В соответствии с уравнением (5.37) и учитывая, что активности твёрдых фаз постоянного состава равны 1, а активность H₂O в разбавленных растворах может быть принята равной 1, получаем:

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_{\text{MnO}}}{a_{\text{Mn}}} - \frac{0.059m}{n} \text{pH} \\ = -0.651 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{1}{1} - \frac{0.059 \cdot 2}{2} \text{pH} = -0.651 - 0.059 \text{pH}.$$

2. Линия, разграничающая поля устойчивости MnO и Mn₃O₄.

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_{\text{Mn}_2\text{O}_4}}{a_{\text{MnO}}^3} - \frac{0.059m}{n} \text{pH} = 0.221 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{1}{1} - \frac{0.059 \cdot 2}{2} \text{pH} = \\ = 0.221 - 0.059 \text{pH}.$$

3. Линия, разграничающая поля устойчивости Mn₃O₄ и Mn₂O₃.

$$E_3 = E_3^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_{\text{Mn}_2\text{O}_3}^3}{a_{\text{Mn}_3\text{O}_4}^3} - \frac{0.059m}{n} \text{pH} = 0.830 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{1}{1} - \frac{0.059 \cdot 2}{2} \text{pH} = \\ = 0.830 - 0.059 \text{pH}.$$

4. Линия, разграничающая поля устойчивости Mn₂O₃ и MnO₂.

$$E_4 = E_4^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_{\text{MnO}_2}^2}{a_{\text{Mn}_2\text{O}_3}^2} - \frac{0.059m}{n} \text{pH} = 0.974 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{1}{1} - \frac{0.059 \cdot 2}{2} \text{pH} = \\ = 0.974 - 0.059 \text{pH}.$$

5. Линия, разграничающая поле устойчивости Mn и поле раствора, содержащего ионы Mn²⁺. Здесь в качестве исходного мы используем уравнение (5.36), т.к. в реакции не участвуют ионы водорода, и учитываем, что активность иона Mn²⁺ в растворе равна 10⁻⁶:

$$Eh_5 = E_5^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_{\text{Mn}^{2+}}}{a_{\text{Mn}}} = -1.18 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{10^{-6}}{1} = -1.357.$$

6. Линия, разграничающая поле устойчивости Mn₃O₄ и поле раствора, содержащего ионы Mn²⁺. Здесь (и в полуреакциях 7-8) в качестве исходного мы снова используем уравнение (5.37), т.к. в реакции участвуют ионы водорода, и учитываем активность иона Mn²⁺ в растворе:

$$Eh_6 = E_6^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_{\text{Mn}_3\text{O}_4}}{a_{\text{Mn}^{2+}}^3} - \frac{0.059m}{n} \text{pH} = 1.812 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{1}{(10^{-6})^3} - \frac{0.059 \cdot 8}{2} \text{pH} = \\ = 2.343 - 0.236 \text{pH}.$$

7. Линия, разграничающая поле устойчивости Mn₂O₃ и поле раствора, содержащего ионы Mn²⁺:

$$Eh_7 = E_7^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_{\text{Mn}_2\text{O}_3}}{a_{\text{Mn}^{2+}}^2} - \frac{0.059m}{n} \text{pH} = 1.485 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{1}{(10^{-6})^2} - \frac{0.059 \cdot 6}{2} \text{pH} =$$

$$= 1.839 - 0.177 \text{pH}.$$

8. Линия, разграничающая поле устойчивости MnO₂ и поле раствора, содержащего ионы Mn²⁺:

$$\text{Eh}_8 = E_8^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_{\text{MnO}_2}}{a_{\text{Mn}^{2+}}} - \frac{0.059m}{n} \text{pH} = 1.229 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{1}{10^{-6}} - \frac{0.059 \cdot 4}{2} \text{pH} = \\ = 1.406 - 0.118 \text{pH}.$$

3. У нас осталась недостроенной одна линия, разграничающая поле устойчивости MnO и поле раствора, содержащего ионы Mn²⁺. Она отвечает уравнению реакции 9, в которой Mn не меняет степени окисления. Поэтому в данном случае для нахождения уравнения линии на диаграмме мы найдём значение константы равновесия. Для этого сначала рассчитаем изменение стандартной свободной энергии Гиббса ($\Delta_r G^0$):

$$\Delta_r G_9^0 = [\Delta_f G^0(\text{MnO}) + \Delta_f G^0(\text{H}^+)] - [\Delta_f G^0(\text{Mn}^{2+}) + \Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O})] = 102330 \text{ Дж.}$$

Найдём lg константы равновесия этой реакции по уравнению (6.22):

$$\lg K = - \frac{\Delta_r G_{298}^0}{2.303RT} = - \frac{102330}{2.303 \cdot 8.315 \cdot 298} = -17.9.$$

Запишем уравнение закона действующих масс для этой реакции (см. уравнение (5.20)):

$$\lg K = -\lg \frac{a_{\text{MnO}} a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{Mn}^{2+}} a_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

С учётом того, что активность твёрдой фазы постоянного состава (MnO) равна 1, активность H₂O в разбавленных растворах может быть принята равной 1, а активность иона Mn²⁺ в растворе равна 10⁻⁶, получаем:

$$\lg K = -\lg \frac{a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{Mn}^{2+}}} = -2\lg a_{\text{H}^+} + \lg a_{\text{Mn}^{2+}} = -2\text{pH} + 6 = -17.9.$$

И, следовательно, положение линии, разграничающей поле устойчивости MnO и поле раствора, содержащего ионы Mn²⁺, определяется следующим уравнением:

$$\text{pH} = \frac{17.9 + 6}{2} = 11.95.$$

Таким образом, мы рассмотрели принципы построения на pH-Eh диаграмме линий трёх типов:

- линии, отвечающие зависимости Eh от pH (уравнения реакций 1-4 и 6-8), тангенс угла наклона которых определяется отношением количеств ионов водорода и электронов, участвующих в реакции;
- горизонтальная линия, отвечающая реакции 5 без участия ионов водорода;
- вертикальная линия, отвечающая реакции 5, которая не является окислительно-восстановительным процессом.

Построение диаграмм ре-pH. Есть второй способ построения диаграмм для анализа окислительно-восстановительных процессов с использованием переменной pe . Эта величина введена по аналогии с pH – подобно тому, как водородный показатель связан с активностью протонов ($\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$), pe представляет собой логарифм гипотетической "активности электронов" в растворе, взятый с обратным знаком:

$$pe = -\lg a_{\bar{e}} \quad (5.39)$$

Установим связь между pe и Eh . Для этого рассмотрим восстановительную полуреакцию:



Запишем выражение для константы равновесия реакции:

$$K = \frac{a_{\text{C}}^c a_{\text{D}}^d}{a_{\text{B}}^b a_{\bar{e}}^n}.$$

Значение константы можно рассчитать по уравнению (5.22) с учётом того, что для электрона в стандартных условиях $\Delta_f G_{298}^0 = 0$. Представим константу равновесия в виде двух слагаемых:

$$\lg K = -n\lg a_{\bar{e}} + \lg \frac{a_{\text{C}}^c a_{\text{D}}^d}{a_{\text{B}}^b}. \quad (5.41)$$

Обозначив второе слагаемое в правой части последнего уравнения через $\lg Q$, получим:

$$\lg K = -n\lg a_{\bar{e}} + \lg Q.$$

или, с учётом уравнения (5.39):

$$\lg K = npe + \lg Q. \quad (5.42)$$

Если все продукты и исходные вещества (за исключением электрона) находятся в стандартном состоянии, то $Q = 1$, и уравнение (5.42) приобретает вид:

$$\lg K = npe^0.$$

или

$$pe^0 = \frac{1}{n} \lg K. \quad (5.43)$$

В последнем уравнении ноль в pe^0 показывает, что все участвующие в реакции вещества, за исключением электрона, находятся в их стандартном состоянии, т.е. их активности равны единице.

Комбинируя уравнения (5.42) и (5.43), получим:

$$pe = pe^0 - \frac{1}{n} \lg Q, \quad (5.44)$$

Для установления связи между pe и Eh выпишем уравнения, определяющие величины pe и Eh :

$$Eh = E^0 - \frac{2.303RT}{nF} \lg Q. \quad (5.45)$$

Отсюда

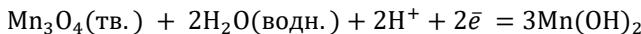
$$pe = Eh \frac{F}{2.303RT} = \frac{5040Eh}{T}. \quad (5.46)$$

При 25°C

$$pe = 16.9042 Eh.$$

Используя уравнение (5.46) можно пересчитывать значения Eh в pe , и наоборот. Диаграммы Eh-pH и pe-pH по топологии аналогичны.

Пример 4. Рассчитаем зависимость pe от pH для реакции:



при 25°C и 1 атм.

Решение.

Найдём изменения стандартной свободной энергии Гиббса ($\Delta_r G^0$):

$$\Delta_r G^0 = -94140 \text{ Дж.}$$

Отсюда

$$\lg K = -\frac{\Delta_r G^0}{2.303RT} = -\frac{-94140}{2.303 \cdot 8.315 \cdot 298} = 16.50.$$

$$pe^o = \frac{1}{n} \lg Q = \frac{1}{2} 16.50 = 8.25.$$

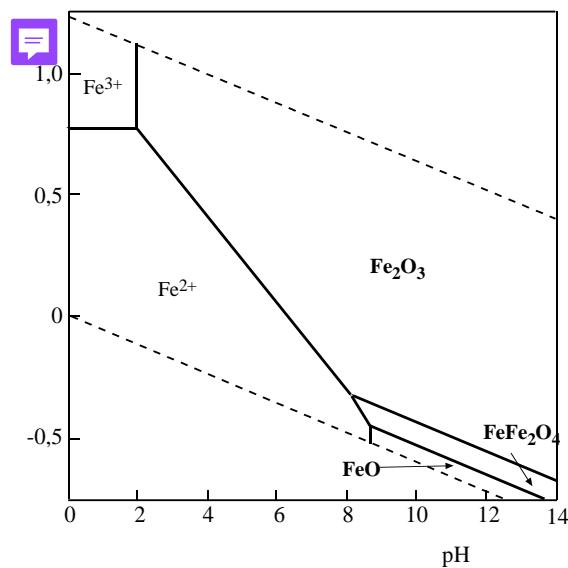
$$pe = pe^o - \frac{1}{n} \lg Q = 8.25 - \frac{1}{2} \lg \frac{1}{a_{H^+}^2}$$

или

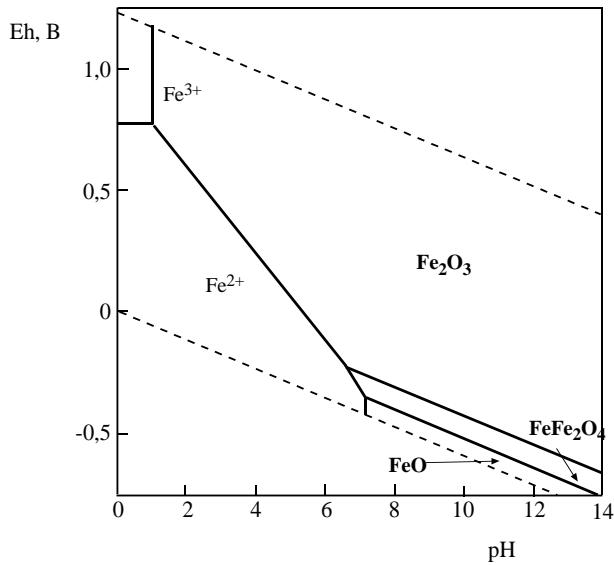
$$pe = 8.25 - \text{pH.}$$

Примеры Eh–pH диаграмм приведены на рис. 5.3–5.7. Из них можно видеть, в частности, как меняется вид диаграммы при изменении активности компонента системы и при переходе от диаграммы Eh–pH к ре–pH диаграмме. Видно, также (рис. 5.5), как усложняется диаграмма при добавлении в систему ещё одного компонента.

a



6



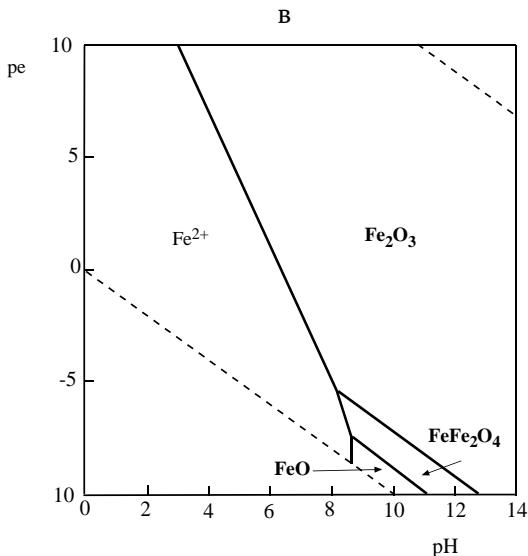
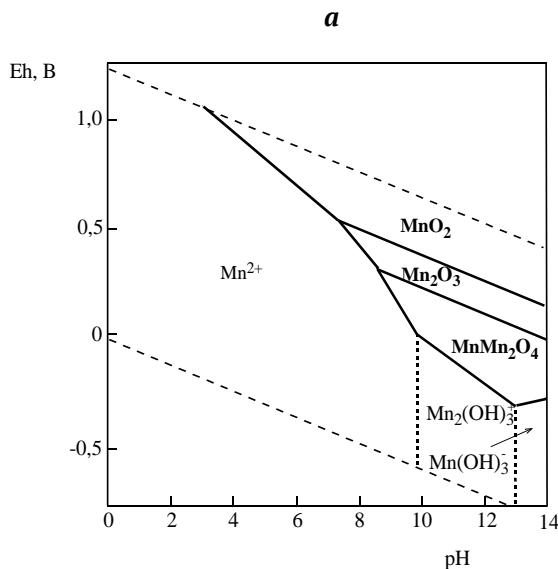


Рис.5.3. Диаграммы Eh-pH (а,б) и ре-pH (в) для системы Fe-H₂O. Активность ионов Fe в растворе равна 10^{-6} (а и в) и 10^{-5} (б).

Здесь и далее сплошные линии – границы полей устойчивости твёрдых фаз, точечные – границы полей преобладания частиц в растворе, пунктирные – границы устойчивости воды.



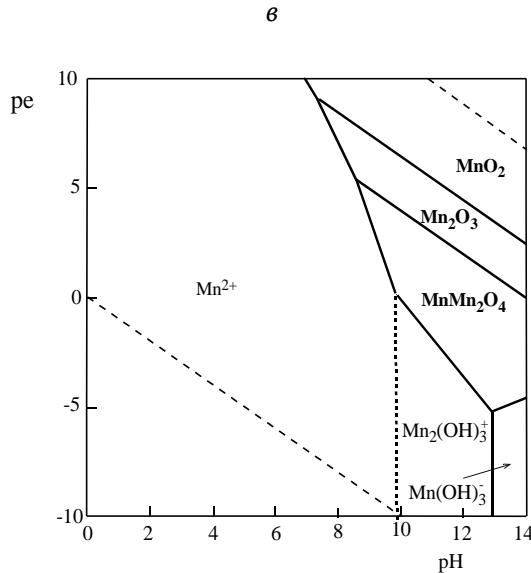
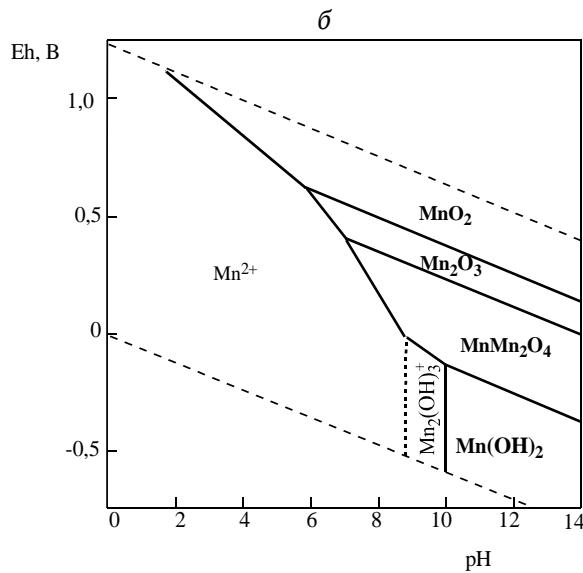
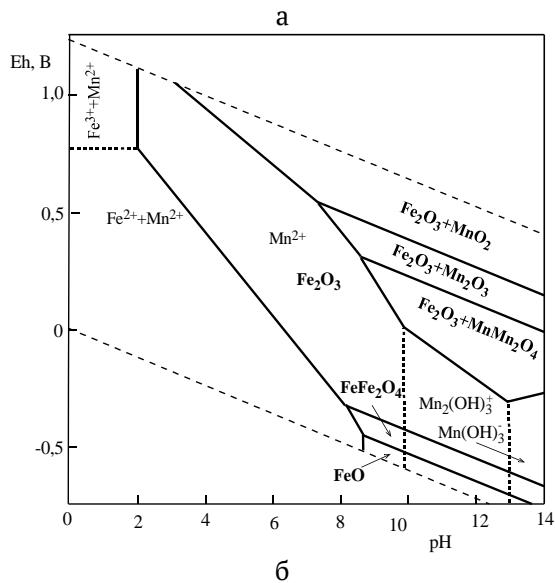


Рис. 5.4. Диаграммы Eh-pH (а, б) и pe-pH (в) для системы $\text{Mn} - \text{H}_2\text{O}$. Активность ионов Mn в растворе равна 10^{-6} (а и в) и 10^{-3} (б).



б

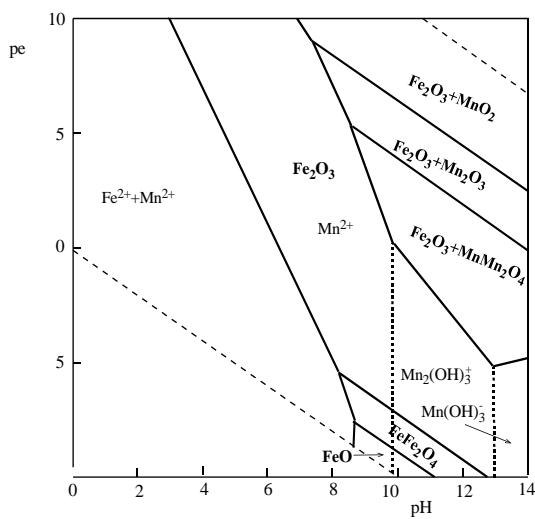


Рис.5.5. Диаграммы Eh-pH (а) и pe-pH (б) для системы $\text{Fe} - \text{Mn} - \text{H}_2\text{O}$.

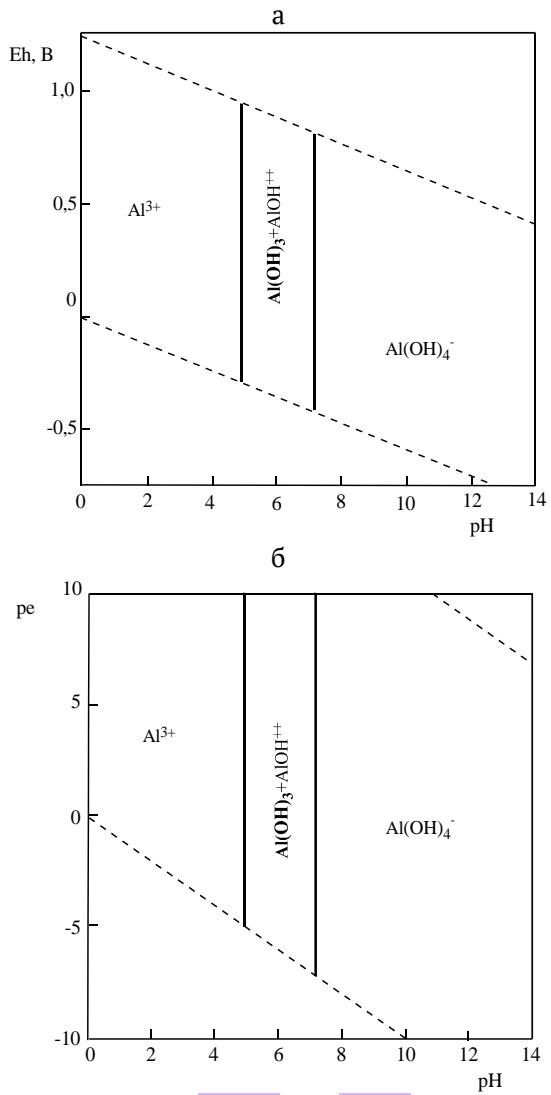


Рис. 5.6. Диаграммы $Eh-pH$ (а) и $pe-pH$ (б) для системы $Al - H_2O$



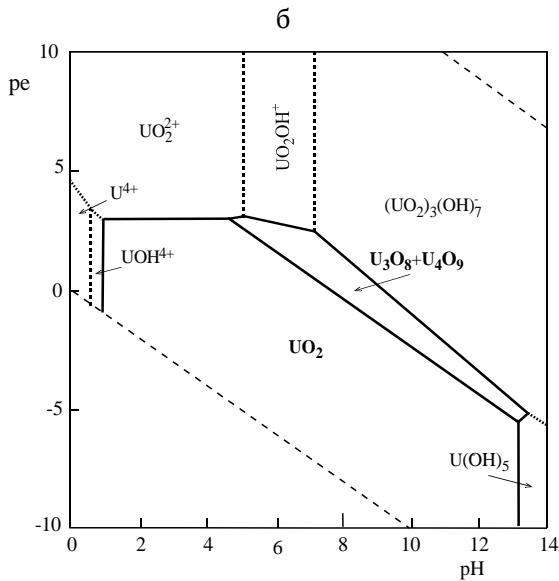
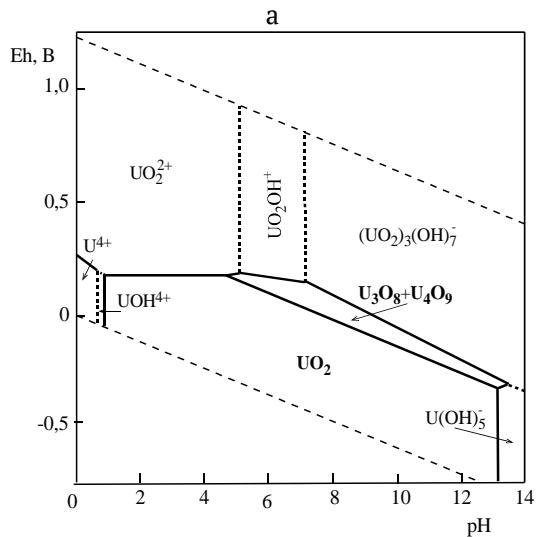


Рис. 5.7. Диаграммы Eh-pH (а) и pe-pH (б) для системы $U - H_2O$.

5.3. Термодинамические расчёты фазовых равновесий с участием растворов

5.3.1. Общий подход к расчёту равновесий раствор – твёрдая фаза. Произведение растворимости. Оценка степени насыщенности раствора

Термодинамическое моделирование процессов минералообразования с участием раствора сводится обычно либо к нахождению равновесного состава раствора и комплекса твёрдых фаз (минералов) при заданных условиях, либо, если состав всех фаз системы известен, к оценке состояния этой системы – является ли оно равновесным и, если нет, насколько далеко оно от состояния равновесия. И в первом, и во втором случае рассматривается гетерогенное равновесие раствор–твёрдая фаза.

Исходя из общих условий фазового равновесия (4.2), запишем условие равновесия раствора, содержащего катионы M^{z_M} и анионы X^{z_X} с твёрдой фазой состава $M_{\nu_M}X_{\nu_X}$ (далее для простоты записи опустим в формулах ионов и электролита величины зарядов z_M, z_X и стехиометрические коэффициенты ν_M, ν_X):

$$\mu_{MX}^{(p-p)} = \mu_{MX}^{(TB)} \quad (5.47)$$

Если $\mu_{MX}^{(p-p)} > \mu_{MX}^{(TB)}$, раствор пересыщен, и возможно образование твёрдой фазы. Если $\mu_{MX}^{(p-p)} < \mu_{MX}^{(TB)}$, раствор ненасыщен, и при контакте с твёрдой фазой возможно её растворение.

Учитывая, что для твёрдой фазы постоянного состава $\mu_{MX}^{(TB)} = \mu_{MX}^{(TB)0}$, а химический потенциал компонента раствора определяется выражением (5.2), равенство (5.47) можно записать так:

$$\mu_{MX}^{(p-p)0} + RT \ln a_{MX} = \mu_{MX}^{(TB)0} \quad (5.48)$$

Здесь $\ln a_{MX}$ – активность электролита MX в насыщенном растворе. Исходя из условий химического равновесия (4.6) для реакции диссоциации MX в растворе, можно показать, что

$$\ln a_{MX} = \nu_M \ln a_M + \nu_X \ln a_X \quad (5.49)$$

Учитывая (5.48) и (5.49), получаем

$$\nu_M \ln a_M + \nu_X \ln a_X = \frac{\mu_{MX}^{(TB)0} - \mu_{MX}^{(p-p)0}}{RT} \quad (5.50)$$

или, что то же самое,

$$a_M^{\nu_M} a_X^{\nu_X} = \exp \frac{\mu_{MX}^{(TB)0} - \mu_{MX}^{(p-p)0}}{RT} = \Pi P_{MX} \quad (5.51)$$

Правая часть выражения (5.51) не содержит членов, зависящих от состава раствора, и определяется только природой вещества MX, температурой и давлением в системе. Она называется *произведением растворимости* (ПР) вещества MX и, в отличие от его растворимости, при заданных термобарических условиях является константой, не зависящей от присутствия в растворе других компонентов.

Ниже приведены произведения растворимости для некоторых минералов при 25°C и атмосферном давлении:

Минерал	ПР
CuFeS ₂ (халькопирит)	2.3·10 ⁻⁵⁷
Al(OH) ₅ (гидрослюдит)	1.5·10 ⁻³⁴
Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂ (малахит)	6.8·10 ⁻³⁴
ZnS (сфалерит)	1.1·10 ⁻²⁵
MgCa(CO ₃) ₂ (доломит)	2.0·10 ⁻¹⁷
FeCO ₃ (сидерит)	2.9·10 ⁻¹¹
BaSO ₄ (барит)	1.8·10 ⁻¹⁰
CaCO ₃ (кальцит)	3.7·10 ⁻⁹
CaSO ₄ ·2H ₂ O (гипс)	2.5·10 ⁻⁵
NaCl (галит)	3.8·10 ⁻¹

С учётом выражения для среднеионного коэффициента активности (5.6) можно показать, что

$$\nu_M \ln a_M + \nu_X \ln a_X = \nu_M \ln m_M + \nu_X \ln m_X + (\nu_M + \nu_X) \ln \gamma_{MX}, \quad (5.52)$$

где m_M и m_X – моляльности катиона и аниона.

Таким образом, зная концентрации компонентов раствора и умея рассчитывать их коэффициенты активности, можно оценить степень насыщенности раствора по отношению заданному заранее комплексу твёрдых фаз, для которых известны значения произведений растворимости. И наоборот – зная величину ПР, можно рассчитать состав раствора, равновесного с данной твёрдой фазой.

Для количественной оценки степени насыщенности обычно применяются коэффициенты или индексы насыщенности, например:

$$K = \frac{a_M^{v_M} a_X^{v_X}}{\Pi P_{MX}} \text{ или } SI = \lg \left[\frac{a_M^{v_M} a_X^{v_X}}{\Pi P_{MX}} \right]^{1/(v_M+v_X)}.$$

Пример 5. Оценить степень насыщенности воды озера Сестрорецкий Разлив по отношению к кальциту. Принять плотность раствора равной 1, температуру равной 25°C. Коэффициенты активности рассчитать по уравнению Дебая-Хюкеля, коэффициент $A = 0.509$, $B = 0.328 \cdot 10^8$, $a = 4.0 \cdot 10^{-8}$ для HCO_3^- , $a = 6.0 \cdot 10^{-8}$ для Ca^{2+} . Произведение растворимости кальцита при 25°C принять равным $3.7 \cdot 10^{-9}$, константу диссоциации H_2CO_3 по второй ступени – $4.68 \cdot 10^{-11}$.

Состав воды (мг/л): $\text{Ca}^{2+} - 6.9$, $\text{Mg}^{2+} - 2.8$, $\text{Na}^{2+} - 7.6$, $\text{HCO}_3^- - 30.1$, $\text{SO}_4^{2-} - 11.2$, $\text{Cl}^- - 16.5$, $\text{pH} = 7.6$

Решение.

1. Переведём концентрации из мг/л в моль/л. Для этого необходимо поделить каждое значение на 1000 (для перевода в г/л), а затем на молярную массу каждого иона.

$$\text{Ca}^{2+} - 6.9/1000/40.08 = 1.72 \cdot 10^{-4},$$

$$\text{Mg}^{2+} - 2.8/1000/24.305 = 1.15 \cdot 10^{-4},$$

$$\text{Na}^+ - 7.6/1000/22.99 = 3.31 \cdot 10^{-4},$$

$$\text{HCO}_3^- - 30.1/1000/61.02 = 4.93 \cdot 10^{-4},$$

$$\text{SO}_4^{2-} - 11.2/1000/96.06 = 1.17 \cdot 10^{-4},$$

$$\text{Cl}^- - 16.5/1000/35.5 = 4.65 \cdot 10^{-4}.$$

2. Найдём ионную силу раствора. В данном случае молярная концентрация приблизительно равна моляльной (поскольку раствор является разбавленным) и мы можем воспользоваться следующей формулой:

$$I = 0.5 \sum_i m_i z_i^2 = 0.5(1.72 \cdot 4 + 1.15 \cdot 4 + 3.31 \cdot 1 + 4.93 \cdot 1 + 1.17 \cdot 4 + 4.65 \cdot 1) \cdot 10^{-4} = 1.45 \cdot 10^{-3}.$$

3. Рассчитаем коэффициент активности и активность иона Ca^{2+} . Для этого воспользуемся формулой Дебая-Хюккеля для коэффициента активности иона:

$$\lg \gamma_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{-Az_{\text{Ca}^{2+}}^2 \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} = \frac{-0.509 \cdot 4\sqrt{1.45 \cdot 10^{-3}}}{1 + 0.328 \cdot 10^8 \cdot 6 \cdot 10^{-8}\sqrt{1.45 \cdot 10^{-3}}} = -0.072.$$

Следовательно $\gamma_{\text{Ca}^{2+}} = 0.847$ и $a_{\text{Ca}^{2+}} = 0.847 \cdot 1.72 \cdot 10^{-4} = 1.46 \cdot 10^{-4}$.

4. Для оценки насыщенности воды по кальциту нам нужно рассчитать активность иона CO_3^{2-} , концентрация которого не определена аналитически и поэтому не может быть найдена аналогично тому, как мы рассчитали $a_{\text{Ca}^{2+}}$.

Найдём сначала активность иона HCO_3^- , а затем рассчитаем значение активности CO_3^{2-} , используя уравнение константы диссоциации:

$$K_2 = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{HCO}_3^-}}.$$

Получим:

$$\lg \gamma_{\text{HCO}_3^-} = \frac{-Az_{\text{HCO}_3^-}^2 \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} = \frac{-0.509 \cdot 1\sqrt{1.45 \cdot 10^{-3}}}{1 + 0.328 \cdot 10^8 \cdot 4 \cdot 10^{-8}\sqrt{1.45 \cdot 10^{-3}}} = -0.018.$$

$$\gamma_{\text{HCO}_3^-} = 0.959.$$

$$a_{\text{HCO}_3^-} = 0.959 \cdot 4.93 \cdot 10^{-4} = 4.73 \cdot 10^{-4}.$$

$$a_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{K_2 a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{H}^+}} = \frac{4.68 \cdot 10^{-11} \cdot 4.73 \cdot 10^{-4}}{10^{-7.6}} = 8.81 \cdot 10^{-7}.$$

5. Теперь у нас есть все необходимые данные для расчёта коэффициента или индекса насыщенности:

$$K = \frac{a_M^{\nu_M} a_X^{\nu_X}}{\Pi P_{MX}} = \frac{a_{Ca^{2+}}^{\nu_{Ca^{2+}}} a_{CO_3^{2-}}^{\nu_{CO_3^{2-}}}}{\Pi P_{CaCO_3}} = \frac{1.46 \cdot 10^{-4} \cdot 8.81 \cdot 10^{-7}}{3.7 \cdot 10^{-9}} = 3.48 \cdot 10^{-2}$$

$$SI = \lg \left[\frac{a_M^{\nu_M} a_X^{\nu_X}}{\Pi P_{MX}} \right]^{1/(\nu_M + \nu_X)} = \lg \left[\frac{a_{Ca^{2+}}^{\nu_{Ca^{2+}}} a_{CO_3^{2-}}^{\nu_{CO_3^{2-}}}}{\Pi P_{CaCO_3}} \right]^{1/2} = \lg(3.48 \cdot 10^{-1}) = -0.458.$$

Таким образом, вода озера Сестрорецкий Разлив является не насыщенной по отношению к кальциту.

5.3.2. Расчёт равновесий раствор – твёрдая фаза в случае кристаллогидратов

Если раствор, содержащий те же катионы M^{z_M} и анионы X^{z_X} находится в равновесии не с безводной твёрдой фазой MX , а с кристаллогидратом $MX \cdot nH_2O$, условие такого равновесия определяется соотношением:

$$a_M^{\nu_M} a_X^{\nu_X} a_{H_2O}^n = \Pi P_{MX \cdot nH_2O} \quad (5.53)$$

или в логарифмической форме, которая часто бывает более удобна при расчётах

$$\nu_M \ln a_M + \nu_X \ln a_X + n \ln a_{H_2O} = \ln \Pi P_{MX \cdot nH_2O} \quad (5.54)$$

Здесь a_M , a_X , и a_{H_2O} – активность катионов M , анионов X и воды в насыщенном растворе; ν_M и ν_X – число катионов и анионов в формуле соединения $MX \cdot nH_2O$.

С учётом (5.52) получаем следующее уравнение, описывающее равновесие кристаллогидрата с раствором:

$$\nu_M \ln m_M + \nu_X \ln m_X + (\nu_M + \nu_X) \ln \gamma_{MX} + n \ln a_{H_2O} = \ln \Pi P_{MX \cdot nH_2O}$$

где $\ln a_{H_2O}$ находим по формуле

$$\ln a_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{-(\sum m_i)\varphi}{55.51},$$

зная концентрации ионов в растворе и расчётное или экспериментальное значение осмотического коэффициента воды.

В разбавленных растворах значение $a_{\text{H}_2\text{O}}$ очень близко к 1, поэтому при расчётах равновесий с участием малорастворимых солей оно может быть принято равным единице. Ниже для примера приведены значения $a_{\text{H}_2\text{O}}$ в насыщенных растворах некоторых сульфатных минералов при 25°C и давлении 1 бар.

Твёрдая фаза	$a_{\text{H}_2\text{O}}$ в насыщенном р-ре
<chem>CaSO4.2H2O</chem> (гипс)	0.999
<chem>CoSO4.7H2O</chem> (биберит)	0.943
<chem>CuSO4.5H2O</chem> (халькантит)	0.975
<chem>MgSO4.7H2O</chem> (эпсомит)	0.950
<chem>Na2SO4.10H2O</chem> (мирабилит)	0.936
<chem>NiSO4.7H2O</chem> (моренозит)	0.932
<chem>ZnSO4.7H2O</chem> (госларит)	0.933

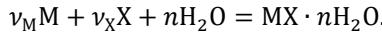
5.3.3. Источники термодинамических констант минералов

Для расчёта минеральных равновесий необходимы достаточно надежные значения произведений растворимости (ПР) кристаллизующихся в системе твёрдых фаз. Они могут быть найдены из экспериментальных данных (например, данных по растворимости, если известны коэффициенты активности компонентов насыщенного раствора) или рассчитаны теоретически с использованием данных об изменениях свободной энергии Гиббса образования веществ. Действительно, для твёрдой фазы $\text{MX} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ термодинамическое произведение растворимости определяется соотношением:

$$\text{ПР}_{\text{MX} \cdot n\text{H}_2\text{O}} = a_{\text{M}}^{v_{\text{M}}} a_{\text{X}}^{v_{\text{X}}} a_{\text{H}_2\text{O}}^n,$$

где a_M , a_X и a_{H_2O} – активность катионов М, анионов X и воды в насыщенным растворе; v_M и v_X – число катионов и анионов в формуле соединения $MX \cdot nH_2O$.

Уравнение реакции образования рассматриваемой твёрдой фазы из раствора:



Константа равновесия K этой реакции равна:

$$K = \frac{a_{MX \cdot nH_2O}}{a_M^{v_M} a_X^{v_X} a_{H_2O}^n} = \frac{1}{a_M^{v_M} a_X^{v_X} a_{H_2O}^n} = \frac{1}{\text{ПР}_{MX \cdot nH_2O}},$$

поскольку активность твёрдой фазы постоянного состава равна 1.

С другой стороны, согласно (5.21)

$$-RT \ln K = \Delta_r G^0,$$

где $\Delta_r G^0$ – изменение стандартной свободной энергии Гиббса в ходе химической реакции.

Таким образом, для рассматриваемой реакции равновесия твёрдой фазы $MX \cdot nH_2O$ с насыщенным раствором

$$\ln \text{ПР} = \frac{\Delta_r G^0}{RT}.$$

Величину $\Delta_r G^0$ находят из данных о свободной энергии Гиббса образования ($\Delta_f G^0$) твёрдой фазы $MX \cdot nH_2O$, ионов M^{z+} и X^{z-} в растворе и жидкой воде:

$$\Delta_r G^0 = \Delta_f G^0(MX \cdot nH_2O) - [v_M \Delta_f G^0(M^{z+}) + v_X \Delta_f G^0(X^{z-}) + n \Delta_f G^0(H_2O)]$$

5.3.4. Расчёт равновесий раствор – твёрдая фаза в случае твёрдых фаз переменного состава

Если твёрдая фаза имеет не постоянный, а переменный состав, то термодинамический принцип расчёта ее равновесия с раствором остаётся тем же, однако в этом случае $\mu_{MX}^{(tb)} \neq \mu_{MX}^{(tb)0}$. Тогда вместо уравнения (5.48) имеем следующее условие фазового равновесия

$$\mu_{MX}^{(p-p)0} + RT \ln a_{MX}^{(p-p)} = \mu_{MX}^{(tb)0} + RT \ln a_{MX}^{(tb)}$$

Рассмотрим кратко основы термодинамики твёрдых растворов (изоморфных смесей), в которых атомы различных химических элементов занимают одни и те же позиции в кристаллической структуре без ее коренной перестройки, т. е. с сохранением индивидуальности минерала. В природе практически все минералы являются твёрдыми растворами, только одни характеризуются ограниченной смесимостью (замещение одного атома другим в ограниченных пределах их концентраций), другие полной, или совершенной смесимостью (замещение в интервале мольных долей от 0.0 до 1.0). Ограниченная и полная смесимость твёрдых растворов является следствием различий в их термодинамических свойствах.

Замещения химических элементов происходят во всем объёме кристаллической решетки минерала, и они возможны, когда химические элементы обладают сходными или близкими химическими свойствами и размерами атомов или ионов. Отметим, что в твёрдом растворе лишь мысленно выделяют отдельные компоненты – «минералы» (например, в оливиновом твёрдом растворе $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ минералы форстерита Mg_2SiO_4 и фаялита Fe_2SiO_4), что связано с использованием методов химической термодинамики для характеристики их свойств и поведения в зависимости от температуры, давления и других физико-химических параметров среды.

Рассмотрим процесс смешения двух чистых веществ – АС и ВС с образованием твёрдого раствора (А, В)С. Для этого сначала проанализируем различия между механической смесью веществ АС и ВС и твёрдым раствором (А, В)С. В случае механической смеси сохраняются все особенности физических свойств и химического состава исходных веществ. Следовательно, все экстенсивные свойства механических смесей (масса, объём, плотность, свободная энергия, энтропия и т.д.) связаны с их составом линейной зависимостью. В случае же образования твёрдого раствора физическая и химическая индивидуальность каждого из веществ исчезает и свойства твёрдого раствора отличны от свойств механической смеси того же состава.

Зависимость свободной энергии Гиббса механической смеси двух веществ (G) от их относительного содержания приведена на

рис. 5.8. По вертикальным осям отложены величины свободной энергии Гиббса соединений АС и ВС (G_{AC}^0 , G_{BC}^0), а по горизонтальной – их содержания в мольных долях, причём $X_A + X_B = 1$. Для определения свободной энергии Гиббса механической смеси, состав которой отвечает точке a (G_a), проведем несложные геометрические построения.

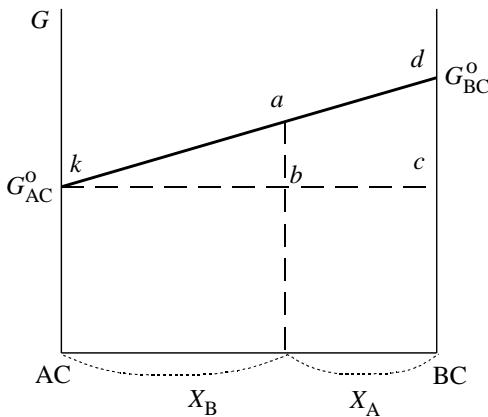


Рис. 5.8. Зависимость свободной энергии Гиббса механической смеси от состава



Из подобия треугольников dck и abk имеем:

$$\frac{ab}{kb} = \frac{dc}{kc}, \quad ab = \frac{kb \cdot dc}{kc} = (G_{BC}^0 - G_{AC}^0)X_B,$$

а поскольку $G_a = G_{AC}^0 + ab$, то

$$G_a = G_{AC}^0 + X_B(G_{BC}^0 - G_{AC}^0) = G_{AC}^0 + X_BG_{BC}^0 - X_BG_{AC}^0,$$

Или

$$G_a = X_A G_{AC}^0 + X_B G_{BC}^0 = X_A G_{AC}^0 + (1 - X_A)G_{BC}^0. \quad (5.55)$$

Уравнение (5.55) может быть использовано для оценки любых экстенсивных параметров механической смеси. Так, для объёма (V),

энталпии (H), энтропии (S) и свободной энергии (G) механической смеси веществ АС и ВС можно записать:

$$\begin{aligned} V^{\text{mech}} &= X_A V_{\text{AC}}^0 + X_B V_{\text{BC}}^0, \\ H^{\text{mech}} &= X_A H_{\text{AC}}^0 + X_B H_{\text{BC}}^0, \\ S^{\text{mech}} &= X_A S_{\text{AC}}^0 + X_B S_{\text{BC}}^0, \\ G^{\text{mech}} &= X_A G_{\text{AC}}^0 + X_B G_{\text{BC}}^0. \end{aligned} \quad (5.56)$$

Рассмотрим теперь термодинамические свойства растворов. Любой раствор характеризуется *интегральными функциями смешения* (Y^{mix}), которые определяются как разность между *термодинамическими характеристиками твёрдого раствора компонентов* (Y^{sol}) и их *механической смеси* (Y^{mech}). Иными словами, для термодинамической функции Y интегральная термодинамическая функция смешения (или просто функция смешения) будет равна:

$$Y^{\text{mix}} = Y^{\text{sol}} - Y^{\text{mech}}. \quad (5.57)$$

Молярный объём смешения бинарного твёрдого раствора есть изменение объёма при образовании одного моля раствора из X_A молей компонента АС и $1-X_A$ молей компонента ВС:

$$\begin{aligned} \Delta V^{\text{mix}} &= V^{\text{sol}} - V^{\text{mech}} = V^{\text{sol}} - (X_A V_{\text{AC}}^0 + X_B V_{\text{BC}}^0) \\ &= V^{\text{sol}} - [X_A V_{\text{AC}}^0 + (1 - X_A) V_{\text{BC}}^0], \end{aligned} \quad (5.58)$$

где V_{AC}^0 , V_{BC}^0 – мольные объёмы компонентов АС и ВС.

Энталпия смешения твёрдого раствора есть теплота, которая поглощается (или выделяется) при образовании одного моля раствора из X_A молей компонента АС и $1-X_A$ молей компонента ВС:

$$\Delta H^{\text{mix}} = H^{\text{sol}} - H^{\text{mech}} = H^{\text{sol}} - [X_A H_{\text{AC}}^0 + (1 - X_A) H_{\text{BC}}^0], \quad (5.59)$$

где H_{AC}^0 , H_{BC}^0 – энталпии образования чистых компонентов АС и ВС.

Энтропия смешения твёрдого раствора есть изменение энтропии при образовании одного моля раствора из X_A молей компонента АС и $1-X_A$ молей компонента ВС:

$$\Delta S^{\text{mix}} = S^{\text{sol}} - S^{\text{mech}} = S^{\text{sol}} - [X_A S_{\text{AC}}^0 + (1 - X_A) S_{\text{BC}}^0], \quad (5.60)$$

где S_{AC}^0 , S_{BC}^0 – энтропии чистых компонентов АС и ВС.

Свободная энергия Гиббса смешения – это изменение свободной энергии Гиббса при образовании одного моля раствора из X_A молей компонента АС и $1-X_A$ молей компонента ВС:

$$\Delta G^{\text{mix}} = G^{\text{sol}} - G^{\text{mech}} = G^{\text{sol}} - [X_A G_{\text{AC}}^0 + (1 - X_A) G_{\text{BC}}^0], \quad (5.61)$$

где G_{AC}^0 , G_{BC}^0 – свободные энергии Гиббса образования чистых компонентов АС и ВС.

Для свободной энергии Гиббса смешения соблюдается следующее соотношение, связывающее ее с энталпийей и энтропией смешения:

$$G^{\text{mix}} = H^{\text{mix}} - TS^{\text{mix}} \quad (5.62)$$

Идеальные и неидеальные твёрдые растворы

При обсуждении условий формирования твёрдых растворов мы должны, прежде всего, ответить на вопрос: как изменяются функции смешения при образовании из веществ АС и ВС твёрдого раствора состава (А, В)С?

Как уже говорилось в начале этой главы, по своим термодинамическим свойствам, отражающим поведение компонентов, растворы подразделяются на идеальные и неидеальные (или реальные). В отличие от растворов электролитов, для которых понятие идеального раствора неприменимо, термодинамические свойства многих твёрдых растворов могут быть описаны в рамках этой модели.

Идеальные растворы характеризуются следующими термодинамическими признаками.

1. Объёмный эффект смешения идеальных растворов равен нулю: $\Delta V^{\text{mix}} = 0$.

2. Образование твёрдого раствора не сопровождается ни поглощением, ни выделением тепла: $\Delta H^{\text{mix}} = 0$.

3. Энтропия смешения при образовании раствора не равна нулю: $\Delta S^{\text{mix}} \neq 0$.

Для вывода зависимости энтропии смешения идеального раствора от состава воспользуемся уравнением (2.6):

$$S = k \ln \Omega.$$

Напомним, что здесь k – константа Больцмана, а Ω – число микросостояний системы, отвечающих данному макросостоянию, или в данном случае – число способов, которыми можно разместить атомы по позициям кристаллической структуры.

Предположим теперь, что в кристаллической структуре твёрдого раствора $(A_xB_{1-x})C$ имеется N_0 позиций, по которым надо распределить N_0 атомов А и В. Тогда общее число атомов А будет равно $X_A N_0$, а атомов В соответственно равно $(1 - X_A)N_0$ (X_A – любое число от 0 до 1). Определим число способов (Ω), которыми атомы А и В можно разместить в соединении $(A_xB_{1-x})C$:

$$\Omega = \frac{N_0!}{(X_A N_0)! [(1 - X_A)N_0]!}.$$

Отсюда энтропия смешения равна

$$S = k \ln \frac{N_0!}{(X_A N_0)! [(1 - X_A)N_0]!}.$$

Для большого количества позиций (напомним, что число частиц в 1 моле вещества $N_0 = 6,022 \cdot 10^{23}$) последнее выражение можно упростить с помощью теоремы Стирлинга:

$$\ln N_0! = N_0 \ln N_0 - N_0.$$

Тогда

$$S = -k N_0 \{X_A \ln X_A + (1 - X_A) \ln (1 - X_A)\}.$$

Поскольку $k = R/N_0$, то $N_0 k = R$. Таким образом, для энтропии смешения получаем следующее выражение:

$$\Delta S^{\text{mix}} = -R\{X_A \ln X_A + (1 - X_A) \ln(1 - X_A)\} \\ = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B). \quad (5.63)$$

Подставив в последнее уравнение значение $R = 8.314$ Дж/моль·К, получим:

$$\Delta S^{\text{mix}} = -8.314 (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \text{ Дж/моль·К}. \quad (5.64)$$

Энтропия смешения твёрдого раствора, рассчитанная по уравнению (5.64), графически представлена на рис. 5.9. Эта кривая симметрична относительно точки $X_A = X_B = 0.5$, где энтропия смешения имеет максимальное значение.

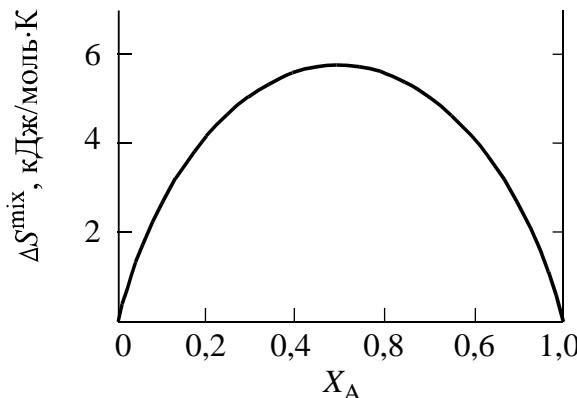


Рис. 5.9. Зависимость энтропии смешения идеального раствора от состава



Отметим, что энтропия смешения определяется только составом раствора и не зависит от температуры и давления при его образовании.

Свободная энергия Гиббса смешения (ΔG^{mix}) определяется изменением энтропии при смешении компонентов АС и ВС с образованием твёрдого раствора $(A_xB_{1-x})C$, т. е. $\Delta G^{\text{mix}} = -T\Delta S^{\text{mix}}$, поскольку для идеальных растворов $\Delta H^{\text{mix}} = 0$. С учётом уравнения (5.64), имеем

$$\Delta G^{\text{mix}} = -T\Delta S^{\text{mix}} = RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (5.65)$$

Зависимость свободной энергии смешения от состава приведена на рис. 5.10. Эта кривая симметрична относительно точки $X_A = 0.5$ и зависит от температуры. Свободная энергия Гиббса уменьшается при образовании твёрдых растворов компонентов и она всегда меньше, чем у механической смеси того же состава. Такое заключение следует и из соотношения $\Delta G^{\text{mix}} = \Delta H^{\text{mix}} - T\Delta S^{\text{mix}}$: $\Delta G^{\text{mix}} < 0$ при $\Delta H^{\text{mix}} = 0$ и $\Delta S^{\text{mix}} > 0$. Зависимости объёма, энталпии, энтропии и свободной энергии Гиббса идеального бинарного раствора от состава схематически показаны на рис. 5.11.

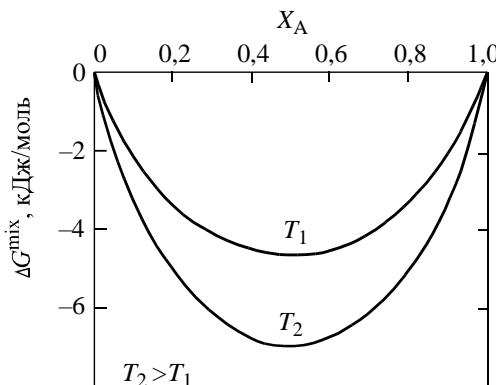


Рис. 5.10. Зависимость свободной энергии Гиббса смешения идеального раствора от состава

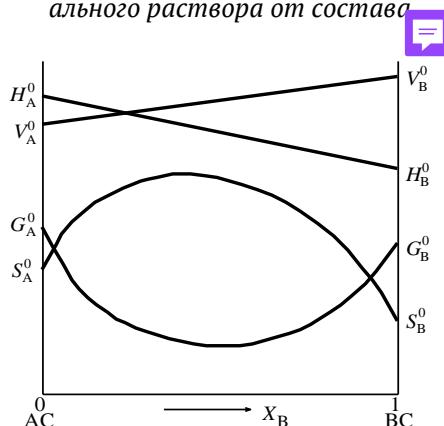


Рис. 5.11. Зависимость термодинамических характеристик идеального раствора от состава

Другим, более компактным и общим определением идеального раствора является следующее: идеальным называется раствор, в котором для всех компонентов выполняется условие $\mu_i = \mu_i^0 + RT\ln X_i$, т. е. химический потенциал любого компонента зависит только от температуры, давления и мольной доли этого компонента в растворе.

Графически химические потенциалы компонентов в растворе определяются пересечением касательной к кривой изменения свободной энергии Гиббса с вертикальными осями (рис. 5.12). Свободная энергия Гиббса раствора, состав которого определяется точкой α , равен

$$G_{\alpha}^{sol} = X_{AC}\mu_{AC} + X_{BC}\mu_{BC}, \quad (5.66)$$

а поскольку для рассматриваемого раствора

$$\mu_{AC} = \mu_{AC}^0 + RT\ln X_A \text{ и } \mu_{BC} = \mu_{BC}^0 + RT\ln X_B,$$

то

$$G_{\alpha}^{\alpha,sol} = X_{AC}\mu_{AC}^0 + X_{BC}\mu_{BC}^0 + RT(X_A\ln X_A + X_B\ln X_B). \quad (5.67)$$

Как было показано выше, для механической смеси состава α величина свободной энергии Гиббса равна:

$$G^{\alpha} = X_{AC}G_{AC}^0 + X_{BC}G_{BC}^0 = X_{AC}\mu_{AC}^0 + X_{BC}\mu_{BC}^0. \quad (5.68)$$

Из уравнений (5.67) и (5.68) следует, что

$$\Delta G^{sol} = \Delta G^{mech} + X_{AC}RT\ln X_{AC} + X_{BC}RT\ln X_{BC},$$

или в общем виде

$$\Delta G^{sol} = \Delta G^{mech} + \Delta G^{mix}, \quad (5.69)$$

где $\Delta G^{mix} = \Delta H^{mix} - T\Delta S^{mix}$, ΔG^{mix} , ΔH^{mix} и ΔS^{mix} – свободная энергия Гиббса, энтальпия и энтропия смешения соответственно.

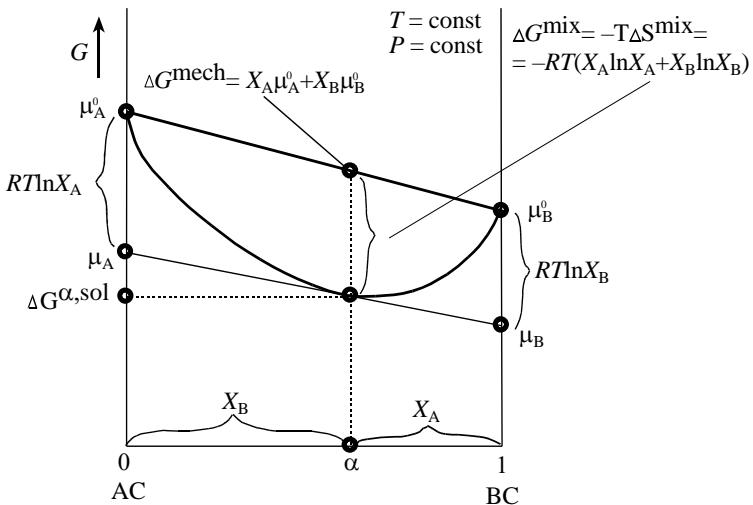


Рис. 5.12. Зависимость свободной энергии Гиббса смешения и химических потенциалов идеального раствора от состава



Величина свободной энергии Гиббса смешения является мерой энергетической выгодности взаимозамещений химических элементов в твёрдых растворах. В случае образования растворов она всегда меньше нуля ($\Delta G^{\text{mix}} < 0$). Величина ΔG^{mix} суммирует все факторы изоморфизма (размер, заряд, строение внешних электронных оболочек атомов, координационные числа катионов и характер их ближайшего окружения, тип химической связи и др.) и зависит от температуры и давления.

Рассмотрим теперь термодинамические свойства *неидеальных растворов*. В терминах термодинамических функций смешения неидеальными твёрдыми растворами являются растворы, для которых не выполняется, по крайней мере, одно из приведённых выше условий идеальности. Так, например, к неидеальным относят растворы, при образовании которых выделяется или поглощается тепло, т. е. энталпия смешения таких твёрдых растворов не равна нулю $\Delta H^{\text{mix}} \neq 0$). Растворы, при образовании которых выделяется тепло ($\Delta H^{\text{mix}} < 0$), называются экзотермическими и характеризуются отрицатель-

ным отклонением от идеальности. Растворы, при образовании которых поглощается тепло ($\Delta H^{\text{mix}} > 0$), называются эндотермическими и характеризуются положительным отклонением от идеальности.

Некоторые исследователи считают, что необходимо еще одно условие для отнесения раствора к неидеальным: это отличная от нуля величина избыточного объёма смешения ($\Delta V^{\text{Ex}} \neq 0$). Однако данное условие не всегда соблюдается для кристаллических твёрдых растворов. Нередки случаи, когда $\Delta V^{\text{Ex}} = 0$, но твёрдый раствор в соответствии с величинами энталпии и энтропии смешения является неидеальным. Это условие справедливо для твёрдых растворов аморфной структуры (стекла), но его нельзя считать обязательным для кристаллических твёрдых растворов. Отсутствие избыточного объёма смешения означает, что на диаграмме в координатах $V - X_i$ концентрационная зависимость объёмов смешения выражается прямой линией, связывающей значения объёмов чистых членов, т.е. эта зависимость удовлетворяет закону аддитивности.

Можно дать также определение неидеальных твёрдых растворов, используя понятие активностей компонентов в твёрдых растворах – неидеальным называется раствор, в котором активности компонентов (a_i) не равны их концентрациям (X_i):

$$a_i \neq X_i \quad (5.70)$$

Напомним, что мерой отклонения активности компонента a_i от его концентрации X_i служит коэффициент активности, который в растворах электролитов обычно обозначается γ_i , а в случае твёрдых растворов – f_i (см. уравнение (5.5)).

$$a_i = f_i X_i.$$

Растворы, в которых компоненты характеризуются значениями $f_i > 1$, называют положительными (положительное отклонение от идеальности), а растворы, в которых компоненты характеризуются значениями $f_i < 1$ – отрицательными (отрицательное отклонение от идеальности). Очевидно, что при $f_i = 1$ растворы являются идеальными.

Рассмотрим теперь на примере бинарного раствора (A, B)С основные термодинамические функции реальных растворов.

Свободная энергия реального раствора равна:

$$\begin{aligned} G^{\text{sol}} &= X_A \mu_{\text{AC}} + X_B \mu_{\text{BC}} = X_A (\mu_{\text{AC}}^0 + RT \ln a_A) + X_B (\mu_{\text{BC}}^0 + RT \ln a_B) = \\ &= X_A (\mu_{\text{AC}}^0 + RT \ln a_A + RT \ln f_A) + X_B (\mu_{\text{BC}}^0 + RT \ln X_B + RT \ln f_B) = \\ &= [(X_A \mu_{\text{AC}}^0 + X_B \mu_{\text{BC}}^0) + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)] + RT(X_A \ln f_A + X_B \ln f_B). \end{aligned} \quad (5.71)$$

Сравнивая уравнение (5.71) с уравнением (6.65), видим, что выражение в квадратных скобках представляет собой свободную энергию идеального раствора (G^{Id}). Последний член уравнения (5.71) характеризует свободную энергию, которая возникает при отклонении раствора от идеальности и обозначается как «избыточная свободная энергия» (G^{Ex}). Величина её равна

$$G^{\text{Ex}} = RT(X_A \ln f_A + X_B \ln f_B) \quad (5.72)$$

Уравнение (5.71) можно представить как

$$G^{\text{sol}} = G^{\text{Id}} + G^{\text{Ex}} \quad (5.73)$$

Свободная энергия смешения неидеального раствора определяется соотношением

$$\Delta G^{\text{mix}} = G^{\text{sol}} - G^{\text{mech}}$$

и её величина

$$\Delta G^{\text{mix}} = RT(X_A \ln a_A + X_B \ln a_B) = RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B + X_A \ln f_A + X_B \ln f_B). \quad (5.74)$$

Аналогичным образом для характеристики степени отклонения реальных растворов от идеальности введены и другие избыточные термодинамические функции.

Так, энтропию реального раствора можно рассчитать по уравнению

$$S^{\text{sol}} = S^{\text{Id}} + S^{\text{Ex}}, \quad (5.75)$$

где S^{Id} – энтропия идеального раствора, S^{Ex} – избыточная энтропия.

Величина избыточной энтропии реального раствора равна

$$S^{\text{Ex}} = -R(X_A f_A + X_B f_B), \quad (5.76)$$

а энтропия смешения определяется выражением

$$\Delta S^{\text{mix}} = -R(X_A \ln a_A + X_B \ln a_B) = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B + X_A \ln f_A + X_B \ln f_B), \quad (5.77)$$

Соответственно, энтальпия и объём неидеальных растворов равны

$$H^{\text{sol}} = H^{\text{Ex}}, \quad \Delta H^{\text{mix}} = \Delta H^{\text{Ex}};$$

$$V^{\text{sol}} = V^{\text{Ex}}, \quad \Delta V^{\text{mix}} = \Delta V^{\text{Ex}},$$

где $H^{\text{Ex}}, V^{\text{Ex}}$ – избыточные энтальпия и объём; $H^{\text{mix}}, V^{\text{mix}}$ – соответствующие функции смешения неидеальных растворов.

Рассмотрим теперь основные модели твёрдых растворов, которые используются для оценки степени их отклонения от идеальных растворов.

Общее уравнение зависимости избыточной свободной энергии бинарных (двухкомпонентных) твёрдых растворов от состава было предложено Э.А. Гуггенгеймом:

$$G^{\text{Ex}} = X_A X_B [A_0 + A_1 (X_A - X_B) + A_2 (X_A - X_B)^2 + \dots + A_n (X_A - X_B)^n], \quad (5.78)$$

где $A_0, A_1, A_2, \dots, A_n$ – коэффициенты, которые для конкретного твёрдого раствора не зависят от концентрации компонентов А и В в растворе, температуры и давления.

Для анализа основных моделей неидеальных твёрдых растворов ограничимся усеченной формой уравнения (5.78):

$$G^{\text{Ex}} = X_A X_B [A_0 + A_1 (X_A - X_B) + A_2 (X_A - X_B)^2]. \quad (5.79)$$

Рассмотрим три модели бинарных твёрдых растворов.

Модель I. Все коэффициенты A в уравнении (5.79) равны нулю:

$A_0 = A_1 = A_2 = 0$. В этом случае $G^{\text{Ex}} = 0$, что возможно при $H^{\text{Ex}} = 0$, $S^{\text{Ex}} = 0$, $V^{\text{Ex}} = 0$, $RT \ln f = 0$, $f_A = 1$, $f_B = 1$. Следовательно, мы имеем дело с идеальными растворами.

Модель II. $A_0 \neq 0, A_1 = A_2 = 0$ (регулярные растворы). Это простейшая модель неидеальных твёрдых растворов, предполагающая, что при их образовании тепловой эффект реакции отличается от нуля ($H^{\text{mix}} \neq 0$), а избыточная энтропия смешения равна нулю ($S^{\text{Ex}} = 0$). Последнее означает, что нет никаких явлений упорядочения катионов в фазах.

В этой модели избыточная свободная энергия равна

$$G^{\text{Ex}} = X_A X_B A_0.$$

Заменив A_0 на параметр W (параметр Маргулеса), получим

$$G^{\text{Ex}} = X_A X_B W. \quad (5.80)$$

Свободная энергия Гиббса смешения неидеального раствора равна

$$G^{\text{mix}} = G^{\text{Id}} + G^{\text{Ex}},$$

или

$$G^{\text{mix}} = RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) + X_A X_B W. \quad (5.81)$$

Значения коэффициентов активностей компонентов твёрдых растворов в модели регулярных растворов определяются формулами

$$f_A = \exp \frac{W(X_B)^2}{RT}, f_B = \exp \frac{W(X_A)^2}{RT}.$$

Модель III. $A_0 \neq 0, A_1 \neq 0, A_2 \neq 0$ (субрегулярные растворы). В этой модели предполагается упорядочение атомов в растворе, и она описывает асимметричные растворы, для которых концентрационная зависимость свободной энергии смешения и избыточной энергии смешения характеризуется асимметричными кривыми относительно $A_B = A_A = 0.5$.

В этой модели избыточная свободная энергия равна

$$G^{\text{Ex}} = X_A X_B [A_0 + A_1 (X_A - X_B)] = X_A X_B (A_0 + A_1 X_A - A_1 X_B). \quad (5.82)$$

Определение термодинамических функций смешения твёрдых растворов минералов производится либо экспериментальным путём, либо с помощью расчётных методов. В расчётных методах используются различные модельные приближения, описывающие в той или иной степени адекватно термодинамические свойства реальных твёрдых растворов.

5.3.5. Общий подход к расчёту равновесий раствор – газовая фаза

Рассмотрим систему, состоящую из раствора и равновесной с ним газовой фазы (например, природные воды, находящиеся в контакте с атмосферой). Исходя из общих условий фазового равновесия (4.2), запишем условие равновесия раствора – газ для i -го компонента, который может содержаться в обеих фазах:

$$\mu_i^{(p-p)} = \mu_i^{(газ)}.$$

Если раствор и газовая фаза являются идеальными, то это уравнение может быть записано в виде:

$$\mu_i^{0(p-p)} + RT\ln X_i = \mu_i^{0(газ)} + RT\ln P_i, \quad (5.83)$$

где X_i – мольная доля i -го компонента в растворе, P_i – парциальное давление i -го компонента газовой смеси. Парциальное давление пара компонента-растворителя идеального раствора (например, воды) подчиняется закону Рауля:

$$P_i = X_i P_i^0, \quad (5.84)$$

где P_i^0 – давление насыщенного пара чистой жидкости i при заданной температуре. Действительно, для чистого растворителя $X_i = 1$, а $P_i = P_i^0$, и в этом случае

$$\mu_i^{0(p-p)} = \mu_i^{0(газ)} + RT\ln P_i^0 \quad (5.85)$$

Вычтем из уравнения (5.83) уравнение (5.85)

$$RT\ln X_i = RT\ln P_i - RT\ln P_i^0,$$

откуда следует, что

$$X_i = \frac{P_i}{P_i^0}$$

В случае, когда газовая фаза неидеальна, в уравнение для химического потенциала вместо парциального давления P_i входит величина фугитивности f_i . Фугитивность i -го компонента в газовой фазе равна произведению его парциального давления на коэффициент фугитивности. Для неидеального газа уравнение Рауля принимает вид

$$f_i = X_i f_i^0, \quad (5.86)$$

где f_i^0 фугитивность насыщенного пара чистой жидкости i при заданной температуре.

Рассмотрим теперь уравнение фазового равновесия не для растворителя, а для растворенного вещества, которое может находиться в газовой фазе (например, газы атмосферы, растворенные в природных водах). Из равенства химических потенциалов для i -го компонента в растворе и в газе

$$\mu_i^{0(p-p)} + RT \ln X_i = \mu_i^{0(\text{газ})} + RT \ln P_i$$

следует, что

$$RT \ln P_i - RT \ln X_i = RT \ln \frac{P_i}{X_i} = \mu_i^{0(p-p)} - \mu_i^{0(\text{газ})}.$$

Отсюда получаем уравнение зависимости парциального давления i -го компонента в газовой фазе от его мольной доли в равновесном растворе:

$$P_i = K X_i, \quad (5.87)$$

где константа K называется константой Генри и определяется соотношением

$$K(T, P) = \exp \frac{\mu_i^{0(p-p)} - \mu_i^{0(\text{газ})}}{RT}.$$

Уравнение (5.87) называется законом Генри.

В случае, когда газовая фаза неидеальна, в уравнение для химического потенциала вместо парциального давления P_i входит величина фугитивности f_i и уравнение Генри приобретает вид

$$f_i = K X_i, \quad (5.88)$$

5.3.6. Сорбционные равновесия и ионный обмен

Сорбция – это общее название процесса поглощения частиц газообразных или жидких веществ твёрдыми телами или жидкостями. Обратный процесс называется десорбцией.

Следует различать абсорбцию и адсорбцию. Абсорбция – поглощение всем объёмом поглощающего вещества, а адсорбция – процесс концентрирования компонента из объёма фазы на поверхности раздела фаз. Поглощающее вещество при этом называется адсорбентом, а поглощаемое – адсорбатом. Причина адсорбции в нескомпенсированности сил межмолекулярных взаимодействий вблизи поверхности. В зависимости от природы адсорбционных сил адсорбция делится на физическую (ведущую роль играют межмолекулярные Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия) и химическую (хемосорбцию), если адсорбция сопровождается образованием химических связей между частицами адсорбата и адсорбента.

Согласно термодинамическому подходу к описанию адсорбционных равновесий, который был разработан Гиббсом, в равновесной двухфазной системе вблизи поверхности раздела фаз происходит локальное изменение значений всех экстенсивных параметров, кроме объёма. Значение экстенсивного параметра в поверхностном слое равно разности между его значением в системе в целом и суммой значений этого параметра для отдельных фаз, т.е., например, для энтропии и числа молей i -го компонента системы можно записать

$$S^\omega = S - (S^{(1)} + S^{(2)}), \quad (5.89)$$

$$n_i^\omega = n_i - (n_i^{(1)} + n_i^{(2)}), \quad (5.90)$$

где индекс ω указывает на принадлежность свойства поверхностному слою.

Запишем выражение для изменения свободной энергии Гиббса поверхностного слоя:

$$dG^\omega = -S^\omega dT + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i^\omega + \sigma ds, \quad (5.91)$$

где σ и s – дополнительная пара сопряжённых интенсивного и экстенсивного параметров – сила поверхностного натяжения и площадь поверхности раздела фаз.

Для этого случая может быть выведено уравнение, аналогичное уравнению Гиббса-Дюгема (3.24):

$$S^\omega dT + \sum_{i=1}^k dn_i^\omega d\mu_i + s d\sigma = 0, \quad (5.92)$$

При заданной температуре ($dT = 0$) получаем

$$\sum_{i=1}^k dn_i^\omega d\mu_i + s d\sigma = 0,$$

или

$$\sum_{i=1}^k (n_i^\omega / ds) d\mu_i + d\sigma = 0,$$

Величина n_i^ω / ds называется гиббсовой адсорбцией и обозначается Γ_i (моль/см²).

Для двухкомпонентной системы

$$\Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 + d\sigma = 0$$

т.е.

$$d\sigma = -(\Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2).$$

Поскольку положение разделяющей фазы поверхности может быть выбрано произвольно, оно, в частности, может удовлетворять условию $\Gamma_1 = 0$. Для такой поверхности Гиббсом было введено обозначение $\Gamma_2^{(1)}$ и записано уравнение адсорбции Гиббса:

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{d\sigma}{d\mu_2}.$$

Для количественного описания адсорбции чаще используют уравнения изотермы адсорбции, связывающие количество адсорбированного вещества с его концентрацией в растворе (в случае адсорбции из раствора) или с парциальным давлением в газовой фазе (в случае адсорбции газообразных веществ). Наиболее известными моделями являются уравнения Ленгмюра, Поляни и БЭТ (модель Брунауэра-Эмметта-Теллера), причём чаще используют уравнение Ленгмюра. Основными ее допущениями являются следующие: 1) поверхность адсорбента представляет собой набор энергетически одинаковых активных центров, на которых локализуются поглощаемые частицы; 2) одним центром может сорбироваться только одна ча-

стица, т.е. образуется мономолекулярный слой; 3) адсорбция на одном центре не оказывает влияния на адсорбцию на других центрах, т.е. можно пренебречь взаимодействием между адсорбированными частицами.

Уравнение Ленгмюра в случае адсорбции из раствора имеет следующий вид:

$$a = \frac{a_0 b C}{1 + b C}, \quad (5.93)$$

где a – содержание сорбированного вещества в поверхностном слое, a_0 – полное число центров адсорбции, C – концентрация вещества в растворе, b – адсорбционный коэффициент, определяющийся отношением скоростей сорбции и десорбции. В области разбавленных растворов (когда bC значительно меньше 1) зависимость $a(C)$ близка к линейной, а с ростом концентрации (когда $bC > 1$) a асимптотически приближается к a_0 . Для описания экспериментальных данных это уравнение чаще используют в виде:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_0 b C} + \frac{1}{a_0}$$

При удовлетворительном описании экспериментальных данных моделью адсорбции Ленгмюра зависимость $1/a$ от $1/C$ должна быть близка к линейной, причём свободный член $1/a_0$ позволяет найти сорбционную ёмкость.

Для описания экспериментальных данных используется также эмпирическое уравнение изотермы адсорбции Фрейндлиха $a = k C^n$, где a – содержание сорбированного вещества в поверхностном слое, C – концентрация вещества в растворе, k и n эмпирические коэффициенты.

Особым видом сорбции является ионный обмен – обратимый процесс стехиометрического обмена ионами между двумя контактирующими фазами. Обычно одна фаза – это раствор электролита, а вторая – твёрдый ионит, который содержит ионную пару: фиксированный ион, прочно связанный с каркасом ионита, и подвижный противоион, который может обмениваться на ионы того же заряда, поступающие из раствора.

Ионный обмен рассматривают как гетерогенную химическую реакцию обмена и количественно описывают с помощью константы равновесия. При этом константа может быть термодинамической (учитываются коэффициенты компонентов активности и в растворе, и в фазе ионита), кажущейся (учитываются коэффициенты активности только в растворе) или концентрационной (коэффициенты активности принимаются равными 1 для обеих фаз). Выражение для константы ионообменной реакции носит название уравнения Никольского:

$$K = \left[\frac{a_1^{(p-p)}}{a_1^{(TB)}} \right]^{1/z_1} \left[\frac{a_2^{(p-p)}}{a_2^{(TB)}} \right]^{1/z_2} \quad (5.94)$$

где $a_1^{(p-p)}$ и $a_2^{(p-p)}$ – активности противоионов 1 и ионов 2 в равновесном растворе, $a_1^{(TB)}$ и $a_2^{(TB)}$ – активности в равновесной фазе ионита, z_1 и z_2 – заряды ионов. При расчётах ионного обмена обычно исходят из предположения, что значения константы равновесия для каждого компонента одинаковы в индивидуальном растворе этого компонента и в смеси. Однако нужно учитывать, что в реальных системах, особенно природных, ионный обмен обычно сопровождается побочными процессами – поверхностным комплексообразованием, неэквивалентным обменом и т.д.

Важными характеристиками ионного обмена, определяемыми экспериментально, являются также обменная ёмкость и коэффициент распределения. Обменная ёмкость – это суммарное количество противоионов, приходящихся на единицу массы или объёма ионита (измеряется в мг-экв/г, ммоль/г, мг-экв/мл, ммоль/мл). Коэффициент распределения характеризует способность ионита концентрировать извлекаемый компонент и равен отношению концентраций этого компонента в ионите и в равновесном с ним растворе.

6. ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Метод термодинамического моделирования при всем многообразии решаемых конкретных задач, как правило, подразумевает получение ответа на один из следующих двух основных вопросов (или на оба вопроса сразу):

- 1) находится ли система при заданных значениях термодинамических параметров в состоянии равновесия и если нет, то как далека она от этого состояния;
- 2) каков равновесный химический и фазовый составы системы при заданных условиях.

Термодинамическое моделирование самопроизвольных процессов, протекающих в системе, сводится обычно к поэтапным расчётом изменения состояния системы в направлении рассчитанного или заданного заранее состояния равновесия. Методологическую основу подобного описания пространственно-временной изменчивости процессов составляют принципы частичного и локального равновесий.

Понятие частичного равновесия предполагает, что в неравновесной в целом системе, характеризующейся множеством химических реакций и фазовых процессов, может реализовываться химическое и фазовое равновесие для отдельной (отдельных) химических реакций или фаз. Это означает, что химическое (фазовое) равновесие устанавливается в данной реакции значительно быстрее, чем в других реакциях (фазах) и быстрее, чем изменяются внешние параметры системы. Согласно принципу локального (мозаичного) равновесия, предложенному для неравновесных природных систем Д.С. Коржинским, система в целом неравновесная (имеющая постоянные во времени градиенты температуры, давления, химического состава), может быть равновесной в каждом отдельном элементарном объёме конечных размеров. При этом равновесие понимается в

том смысле, что в пределах этого объёма можно пренебречь градиентами интенсивных параметров. Таким образом, вместо предельного непрерывного представления системы (или непрерывного протекания процесса) используется дискретное приближение. Кроме того, Д.С. Коржинский подчёркивает, что под установлением равновесия на каждом локальном участке подразумевается взаимосвязь термодинамических параметров, выражаемая, в частности, фундаментальными уравнениями Гиббса и критериями устойчивости.

Термодинамическое моделирование в настоящее время является одним из основных методов теоретической геохимии. Основы его были заложены в 60-70-е гг. XX в. работами Р. Гаррелса, Г. Хелгесона, И.К. Карпова, И.Л. Ходаковского, Б.Н. Рыженко, Ю.В. Шварова и др. Методы термодинамического моделирования получили широкое распространение для количественного описания процессов минералообразования с участием растворов. Решение задачи включает использование соответствующего критерия, отвечающего состоянию устойчивого равновесия системы, и термодинамически обоснованный выбор ассоциации минералов, которые потенциально могут находиться в равновесии для данной ограниченной области температур, давлений и химического состава системы. В случае закрытой системы, когда все ее компоненты инертны, ограничивающие условия записываются в виде линейной системы уравнений баланса масс. При переходе к открытым системам эта форма записи ограничивающих условий сохраняется только для инертных компонентов системы, а содержание вполне подвижных компонентов в равновесной системе определяется их химическими потенциалами, соотношениями мольных количеств инертных компонентов и потенциальной совокупностью фаз изучаемой системы. Такая расширенная постановка задачи, когда система уравнений баланса масс состоит из смешанных ограничений в виде равенств и неравенств, носит общий характер и включает частные постановки, изучающие обычные системы, где равновесный фазовый состав определён заранее. В стабильно равновесном состоянии системы эта связь характеризуется достижением абсолютного условного минимума соответствующего

термодинамического потенциала, характеристичного относительно масс (чисел молей) инертных компонентов и химических потенциалов вполне подвижных компонентов. Термодинамической основой этого метода является принцип равновесия Гиббса (неравенства (3.28-3.33)). Другой подход к расчёту равновесий основан на условиях фазового и химического равновесия ((4.2) и (4.6)) и заключается, таким образом, в решении системы уравнений. Этот метод реализован в большем количестве программ, т.к. математически он более прост.

Примером первого подхода (минимизация термодинамического потенциала) является программный комплекс “Селектор”, разработанный в Институте геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской Академии наук. Его создателем является И.К. Карпов, чья монография “Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии”, изданная в 1981 г., подробно описывает термодинамический алгоритм моделирования, основанный на минимизации термодинамических потенциалов, а также его математическую реализацию с помощью численного метода наискорейшего спуска. Позднее вычислительное ядро было заменено более эффективным и устойчивым алгоритмом метода внутренних точек, и появились первые интегрированные базы термодинамических данных. Подробно об этом можно прочитать в монографии К.В. Чудненко “Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения”.

В настоящее время программный комплекс “Селектор” представляет собой систему программных и информационных модулей, функционирующих в рамках единой интегрированной среды.

1. Стандартные базы термодинамических данных твердых веществ и минералов, компонентов водного раствора, газов, жидких углеводородов, расплавов. Система баз данных доступна для расширения, систематически производится ее пополнение и корректировка.

2. Блок формирования моделей. Базовой информацией в формировании любой модели является состав системы по “независимым компонентам” (химическим элементам), а также список потенциально возможных в равновесии фаз и “зависимых компонентов” (форм нахождения элементов). В зависимости от условий моделируемого процесса выбирается один из термодинамических потенциалов, задается тип рассчитываемого равновесия: полного, метастабильного или частичного. Во многих случаях, особенно когда строится модель сложного геохимического процесса, возможно создание системы, состоящей из резервуаров, связанных между собой потоками групп подвижных фаз или отдельных компонентов.

3. Расчет модели. Производится настройка модели согласно заданному сценарию моделирования, расчет термодинамических параметров и коэффициентов активности и фугитивности компонентов, минимизация выбранного термодинамического потенциала, вывод расчетной информации в стандартизированном виде.

4. Обработка результатов расчетов. Представление результатов моделирования в табличном и графическом виде.

В качестве примера второго подхода (решение системы уравнений фазового и химического равновесия) можно привести широко известный пакет программ “The Geochemist’s Workbench”, созданный в Университете Иллинойса (США). Подробную информацию о нем можно найти на сайте <https://www.gwb.com/>. Теоретические основы, на которых базируются вычисления, а также примеры применения этого пакета программ, можно найти в книге C.M. Bethke *Geochemical and biogeochemical Reaction Modeling*.

The Geochemist’s Workbench включает набор баз данных, которые можно дополнять, корректировать и выбирать, в зависимости от особенностей решаемых задач (например, в зависимости от концентраций растворов, участвующих в равновесиях). Базы данных представляют собой набор химических реакций, описывающих химические равновесия в растворах (кислотно-основные, окислительно-

восстановительные, комплексообразование), а также реакции с участием твердых и газовых фаз. Термодинамические параметры представлены в форме логарифмов констант соответствующих равновесий. Температурный диапазон моделирования – от 0 до 300°C.

Пакет содержит 5 отдельных программ

1. Программа Rxn позволяет составлять химические реакции из задаваемых компонентов и вычислять для них ряд термодинамических характеристик (коэффициенты активности и фугитивности, константы равновесия).
2. Программа Act2 предназначена для расчета равновесий и построения разнообразных диаграмм (например, диаграмм активностей, фугитивностей, Eh-pH) при заданной температуре.
3. Программа Tact рассчитывает и строит те же диаграммы, но отображает на них зависимость от температуры.
4. Программа SpecE8 рассчитывает формы нахождения элементов в водных растворах, а также характеризует степень насыщенности раствора относительно твердых фаз, кристаллизация которых возможна, исходя их химического состава системы.
5. Наконец, программа Gtplot позволяет графически представить результаты расчетов SpecE8.

Рекомендованная литература

- Барри Т., Дейвис Р., Дженкинс Дж., Гиббонс Р.* Прикладная химическая термодинамика: Модели и расчеты. М.: Мир, 1988. 282 с.
- Борисов М.В., Шваров Ю.В.* Термодинамика геохимических процессов. М.: Изд.-во МГУ, 1992. 256 с.
- Булах А.Г., Булах К.Г.* Физико-химические свойства минералов и компонентов гидротермальных растворов. Л.: Недра, 1978. 167 с.
- Булах А.Г., Кривовичев В.Г.* Расчет минеральных равновесий. Л.: Недра, 1985. 183 с.
- Булах А.Г., Кривовичев В.Г., Золотарев А.А.* Формулы минералов. Термодинамический анализ в минералогии и геохимии (учебник). СПб: Изд-во СПбГУ, 1995. 260 с.
- Вуд Б., Фрейзер Д.* Основы термодинамики для геологов. М.: Мир, 1981. 184 с.
- Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л.* Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 368 с.
- Доливо-Добровольский В.В.* Физическая химия геологических процессов. СПб.: С.-Петербург. гос. гор. ин-т, 2000. 96 с.
- Доливо-Добровольский В.В., Гульбин Г.А.* Физико-химическая геология. Методы физико-химических расчетов процессов минералообразования. Учебное пособие. СПб.: С.-Петербург. гос. гор. ин-т, 2002. 70 с.
- Жариков В.А.* Основы физической геохимии. М.: Изд-во МГУ, 2005. 654 с.
- Карпов И.К.* Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск: Наука, 1981. 247 с.
- Коржинский Д.С.* Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Наука, 1973. 288 с.
- Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М.* Геохимия подземных вод. М.: Наука, 2004. 679 с.
- Кривовичев В.Г., Чарыкова М.В.* Термодинамика минеральных равновесий в системах с токсичными компонентами. 1. Селен. СПб: СОЛО (СПбГУ), 2006. 122 с.

Кривовичев В.Г., Чарыкова М.В., Депмайер В. Термодинамика минеральных равновесий в системах с токсичными компонентами. 2. Мышьяк. СПб: СОЛО (СПбГУ), 2007. 252 с.

Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии / Под ред. С.Р.Крайнова. М.: Недра, 1988. 254 с.

Мюнстер А. Химическая термодинамика. М.: Мир, 1971. 295 с.

Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. 240 с.

Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир, 2002. 461 с.

Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. Ч.1, 2. Л., 1967. 447 с.

Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. 7 изд. М.: Высшая школа, 2009. 577 с.

Термодинамическое моделирование в геологии / Под ред. И.Кармайкла и Х. Ойгстера. М.: Мир, 1992. 534 с.

Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство / Под ред. Б.П. Никольского. Л.: Химия, 1987. 880 с.

Чарыкова М.В., Кривовичев В.Г. Термодинамическое моделирование геохимических процессов приповерхностных условиях. СПб: Изд-во СПбГУ, 2012. 183 с.

Чарыкова М.В., Кривовичев В.Г., Депмайер В. Физико-химическое моделирование поведения селена в приповерхностных условиях. СПб: Изд-во СПбГУ, 2007. 139 с.

Чарыкова М.В., Чарыков Н.А. Термодинамическое моделирование процессов эвапоритовой седиментации. СПб: Наука, 2003. 262 с.

Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: Академическое изд-во “ГЕО”, 2010. 288 с.

Anderson G.M., Gregar D.A. Thermodynamic in Geochemistry. Oxford University Press, Don Mills, Ontario, 1993. 588 p.

Bethke C.M. Geochemical and biogeochemical Reaction Modeling.

Cambridge University press, 2008. 543 p.

Anderson G.M. Thermodynamic of Natural Systems. John Wiley&Sons, Inc. New-York, 1996. 389 p.

Brookins D.G. Eh-pH diagrams for Geochemistry. Berlin-Heidelberg-New-York: Springer Verlag, 1988. 198 p.

Chatterjee N.D. Applied Mineralogical Thermodynamics: selected topics. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 1991. 321 p.

Domenico P.A., Schwartz F.W. Physical and chemical hydrogeology. New York: J. Wiley&Sons, 1998. 506 p.

Fletcher Ph. Chemical thermodynamics for earth scientists. Harlow, Essex, England: Longman Scientific & Technical; New York: J. Wiley, 1993. 464 p.

Nordstrom D.K., Munoz J.L. Geochemical Thermodynamics. 2nd ed. Boston: Blackwell Scientific Publ., 1994. 493 p.

Ottонello G. Principles of Geochemistry. Columbia University Press: New-York, 1997. 894 p.

Robie R.A., Hemingway B.S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures. U.S. Geol.Surv. Bull. 2131. Washington, 1995. 461 p.

Treatise on Geochemistry. Vol. 5. Surface and Ground Water, Weathering, and Soils / Ed. J.I. Drever. Laramie, ~~2005~~. 644 p.

Treatise on Geochemistry. Vol. 9. Environmental geochemistry / Ed. B.S. Lonar. Amsterdam, 2004~~z~~. 683 p.

Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., Schumm R.H., Halow I., Bailey S.M., Churney K.L., Nuttall R.L. The NBS tables of chemical thermodynamic properties: selected values for inorganic and C₁ and C₂ organic substances in SI units. J. Phys. Chem. Ref. Data. 1982. Vol. 11, suppl. 2. 390 p.

Оглавление

Предисловие	3
Введение	5
1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ	
1.1 Система	9
1.2. Понятие фазы	11
1.3. Компоненты системы	12
1.4. Термодинамические параметры состояния системы	14
1.4.1. Интенсивные и экстенсивные параметры состояния системы	15
1.4.2. Координаты состояния и параметры напряженности (потенциалы)	16
1.5. Формы обмена энергией	20
1.6. Термодинамические процессы	21
1.7. Состояние равновесия	24
1.7.1. Стабильное и метастабильное равновесие	25
2. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ	
2.1. Первое начало термодинамики	28
2.1.1. Внутренняя энергия	28
2.1.2. Формы передачи энергии в природных процессах.	29
2.1.3. Примеры формулировок первого начала термодинамики	32
2.1.4. Математическая формулировка первого начала термодинамики	34
2.1.5. Теплоёмкость	36
2.2. Второе начало термодинамики. Энтропия	36
2.2.1. Статистический смысл энтропии.	
Формула Больцмана	39
2.3. Третье начало термодинамики	41

3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ	
3.1. Основные понятия и уравнения	43
3.2. Термодинамические потенциалы для систем с вполне подвижными компонентами.	56
3.3. Стандартные термодинамические функции образования веществ	61
3.4. Принцип равновесия Гиббса	66
4. ТЕРМОДИНАМИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ	
4.1. Условия равновесия гетерогенных систем	70
4.2. Правило фаз	73
5. ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ И ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ С УЧАСТИЕМ РАСТВОРОВ	
5.1. Термодинамическое описание растворов электролитов	79
5.1.1. Идеальные и реальные растворы. Понятие активности и коэффициента активности	80
5.1.2. Уравнение Дебая–Хюкеля. Ионная сила растворов электролитов	83
5.1.3. Другие методы расчёта коэффициентов активности	85
5.2. Термодинамические расчёты химических равновесий в растворах	90
5.2.1. Общий подход к расчёту химических равновесий в растворах. Константа равновесия химической реакции.	90
5.2.2. Кислотно-основные равновесия	92
5.2.3. Комплексообразование	98
5.2.4. Окислительно-восстановительные равновесия	103

5.3. Термодинамические расчёты фазовых равновесий с участием растворов	121
5.3.1. Общий подход к расчёту равновесий раствор – твёрдая фаза. Произведение растворимости. Оценка степени насыщенности раствора	121
5.3.2. Расчёт равновесий раствор – твёрдая фаза в случае кристаллогидратов	125
5.3.3. Источники термодинамических констант минералов	127
5.3.4. Расчёт равновесий раствор – твёрдая фаза в случае твёрдых фаз переменного состава	160
5.3.5. Общий подход к расчёту равновесий раствор – газовая фаза	141
5.3.6. Сорбционные равновесия и ионный обмен	142
6. ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	147
Рекомендованная литература	152