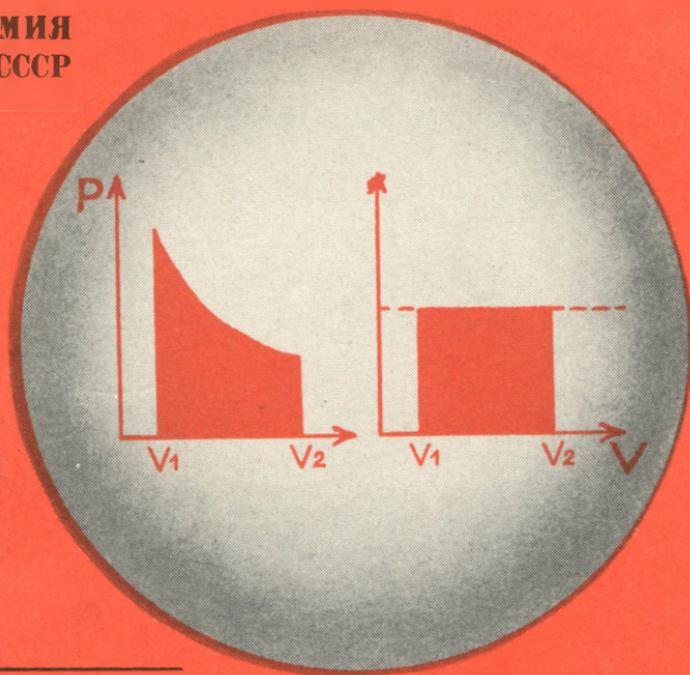


АКАДЕМИЯ  
НАУК СССР



---

*М. Ф. Стащук*

# ТЕРМО- ДИНАМИКА И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ В ЛИТОЛОГИИ

---

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР  
Тихоокеанский океанологический институт

*М. Ф. Стацук*

# ТЕРМО- ДИНАМИКА И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ В ЛИТОЛОГИИ

Ответственные редакторы

кандидат геолого-минералогических наук Л.М. ГРАММ-ОСИПОВ

кандидат химических наук А.С. БЫЧКОВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО "НАУКА"

Москва 1985

**С т а щ у к М.Ф. Термодинамика и ее применение в литологии. М.: Наука, 1985.**

В монографии изложены основы физической химии в объеме, необходимом для понимания химических процессов, сопровождающих отложение хомогенных толщ. Значительное место отведено разъяснению закономерностей, определяющих равновесия в растворах. Анализируется состояние компонентов в морской воде как среде, в которой формируются осадочные породы. Рассмотрены полиморфные превращения минералов и условия их гидратации. Освещена роль органического вещества в создании соответствующей физико-химической обстановки бассейна и иловых отложений. Изложение сопровождается примерами, на которых показано, что формальное применение термодинамики не всегда приводит к правильным геохимическим выводам.

Книга рассчитана на геологов, интересующихся возможностями и ограничениями физической химии при решении вопросов минералообразования.

Ил. 58, табл. 34, список лит. 183 назв.

Рецензенты:

*Т.И. Добровольская, А.П. Манжос*

Предлагаемая читателю книга по своему научному характеру располагается на стыке традиционной геохимии и химической термодинамики. Объективная связь между этими направлениями очевидна. Геохимия — наука, изучающая химические процессы в земной коре и анализирующая особенности перемещения химических элементов в природе. Химическая термодинамика прогнозирует поведение химических элементов и соединений в зависимости от обстановки, в которую они попадают. Объектом изучения геохимии является сама Природа. Ее законы служат фундаментом для химической термодинамики. Работа рассчитана, главным образом, на начинающих литологов-геохимиков и на тех, кто хочет полнее ознакомиться с возможностями применения химической термодинамики в литологии.

Овладение искусством читать повествование истории Земли по аутигенным минералам сопряжено с большими трудностями чисто профессионального характера. Эти трудности усугубляются тем, что вопросы физико-химической интерпретации геологических процессов не могут быть разрешены арсеналом геологических приемов, а требуют методов, разработанных в химии. Об этой особенности иногда забывают. Поэтому в литературе можно встретить ошибочные представления, которые пытаются обосновать, опираясь не столько на фундаментальные законы, сколько на живость воображения. В публикациях по этой тематике часто встречаются противоположные мнения. Например:

1. Считается, что к геологическим процессам нельзя применять термодинамические закономерности, поскольку эти процессы происходят в открытых системах, а термодинамика применима только к изолированным системам.

2. Существует противоположное мнение, согласно которому классическая термодинамика применима к открытым системам, так как введенное Гиббсом понятие химического потенциала по самой своей сути предполагает привнос или вынос компонента.

3. Некоторые геологи полагают, что использовать законы термодинамики в литологии нет смысла, обосновывая это тем, что применение термодинамических законов ограничивается условиями равновесия, а все геологические процессы неравновесны и их нельзя рассматривать как упрощенные модели. Крайние сторонники этого направления настаивают на том, что биологические факторы существенным образом усложняют природные явления, делая вообще неприменимым какой-либо расчетный путь.

4. Противоположно этому, ряд исследователей формально применяют термодинамику, ссылаясь на длительность геологических процессов, благодаря чему, по их мнению, система всегда успевает прийти к максимально возможному состоянию равновесия.

Для того, чтобы разобраться в истинности этих предположений, способствовать грамотному применению термодинамики в литологии, достаточно хорошо освоить сам предмет. Этому должна помочь настоящая работа.

Описание основ термодинамики здесь несколько отлично от традиционного стиля. Это связано со спецификой ее применения в геологии. Например, в геологической практике иногда неточно представляют термодинамическое понятие "бесконечно медленный процесс", упуская из виду то, что это понятие чисто математическое. Неверно утверждать, что обратимый процесс, являясь бесконечно медленным, может осуществиться за какой-то геологический период. Чтобы не было искушения применять "доказательства", основанные на длительности геологического времени, мы посчитали необходимым вообще исключить этот фактор при изложении.

В книге даны примеры, имеющие непосредственное отношение к литологии. Среди примеров, посвященных анализу природных процессов, есть такие, которые, по мнению автора, приводят к правильным решениям, но есть и противоположные, на которых показано, как формальное применение термодинамики может ввести в серьезные заблуждения. Само изложение постулатов термодинамики отлично от традиционного "химического" стиля. Метод изложения выбран так, чтобы геологу легче было понять принципы построения этой фундаментальной науки.

В предлагаемой работе освещены далеко не все разделы химической термодинамики, а только те, которые наиболее часто могут быть использованы при решении литологических задач. При изложении, в некоторых случаях, автору приходилось жертвовать безукоризненной строгостью доказательств отдельных положений, не затрагивающих кардинальных основ науки. Такой метод неприемлем для работы, предназначенной химикам. Автор полагает, что ущерб, нанесенный исключением из текста важных для строгого изложения ограничений не так велик, учитывая то, что у геологов цель не столько развивать термодинамику, сколько ее использовать.

Трудность создания подобной книги сопряжена с тем, что обычный для термодинамики математический аппарат, делающий ее изящной наукой, стоит несколько в стороне от интересов геологов и поэтому не мог быть использован при написании работы в достаточной степени. Но отказаться вообще от математических преобразований при изложении предмета нельзя. Автор стремился, там где это было возможно, обойти математические трудности, пользуясь логическими приемами, а там, где это не удавалось, сделать так, чтобы с помощью математических методов была раскрыта, а не завуалирована та или иная мысль. В попытке восполнить недостаток необходимых математических операций в работе широко используются графические представления.

Первая часть книги посвящена введению в термодинамику и предназначена для принципиального понимания основных ее законов. Особенно большое место уделено объяснению довольно сложной функции — энтропии. Постепенное привлечение термодинамики для решения литологических задач начинается со второй части. Объяснение элементарных математических операций вынесено в приложение. Книга не повторяет переведенные на русский язык работы Р.М. Гаррелса и Ч.Л. Крайста "Растворы, минералы, равновесия", М., Мир, 1968; М.О. Керна и М.А. Вайсброта "Основы термодинамики для минералогов, петрографов и геологов", М., Мир, 1966; Б. Вуда и Д. Фрейзера "Основы термодинамики для геологов", М., Мир, 1981. В отличие от указанных руководств здесь раскрываются не возможности, а условия применения термодинамики.

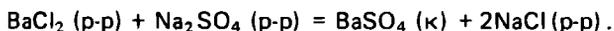
Автор надеется, что читатель, ознакомившись с книгой, будет ориентироваться в том, для каких геологических задач целесообразно применять термодинамику с целью выяснения объективных закономерностей, а в каких случаях применение термодинамики ничего нового не добавит к имеющимся геологическим воззрениям.

Глава I

ЗАКОН СОХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ

**Энергия и сопутствующие ей понятия. Система.** Литолог, стоящий перед решением проблемы образования осадочной породы, всегда вынужден обращаться к аутигенным минералам. Такие минералы вездесущи. Многие полезные ископаемые целиком слагаются ими. Это, например, железные и марганцевые руды, отложения эвапоритовых бассейнов и т.п. В других случаях аутигенные минералы разобщены терригенными компонентами. Однако, их повсеместное присутствие — свидетельство тех этапов, которые превратили осадок бассейна в осадочную породу.

Пожалуй, нет литолога, который, рассматривая осадочную породу, не задавал бы себе вопроса: что происходило на дне бассейна, где эта порода родилась? Из этого вопроса можно выделить часть, относящуюся к компетенции физической химии, и сформулировать ее следующим образом: какие реакции привели к образованию данного комплекса аутигенных минералов? Так как комбинации химических элементов, образующих минералы, довольно ограничены, вопрос может быть сформулирован иначе: почему различные атомы и молекулы, взаимодействуя, образуют всегда определенные химические соединения? Известно, например, что при смешении растворов солей  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  произойдет единственно возможная реакция



Сульфат бария выпадет в осадок, а в растворе останется поваренная соль. Формальный подход, не нарушая электронейтральности и сохранения массы, казалось бы, позволяет увеличить число вариантов реакций и записать, например, такое выражение:



Однако вряд ли нашлись бы желающие утверждать, что при взаимодействии водных растворов сульфата натрия и хлорида бария в качестве продуктов реакции появится кристаллический сульфат бария, металлический натрий и газообразный хлор. Этот вариант отбрасывается интуитивно, так как при его реализации должны были бы образоваться вещества, которые по своим физическим и химическим признакам не совместимы с водными растворами.

Но не всегда интуиция подсказывает правильный ответ. Наш опыт не так велик, чтобы предвидеть направление любого наперед написанного процесса. Для того, чтобы знать, в каком направлении осуществится химическая реакция и какие продукты при этом получатся, надо располагать набором определенных физических признаков, определяющих свойства каждого участвующего в реакции вещества. Этими вопросами как раз и

занимается физическая химия, устанавливая связь между физическими и химическими признаками веществ и течением химических процессов. Раздел физической химии, изучающий законы химического равновесия, именуется химической термодинамикой. Этот раздел лежит в основе данной книги. Его законы имеют неограниченное значение для геологов. Именно они позволяют по парагенетическому сообществу минералов определить физические состояния и свойства исходных веществ. А эти физические состояния, в свою очередь, должны соответствовать определенным условиям, которые называются физико-химическими особенностями среды осадкообразования.

Прежде чем начать знакомиться с самой химической термодинамикой, нужно познакомиться с ее терминологией. На этом пути уже с первого шага нас подстерегают неожиданности. Еще при начальном знакомстве с физикой мы усвоили, что слово "температура" обозначает степень нагретости тела. Такое определение, как отметил И.Р. Кричевский [16] оказывается не столько физическим, сколько физиологическим. Он обратил внимание на то, что многие явления из того же ряда (например, степень намагниченности) в отличие от степени нагретости мы уже не можем определить на ощупь. Тем не менее в формулировках классической термодинамики в начале изложения предмета понятие температуры удобнее заимствовать из жизненного опыта. Разность температур равносильна разности уровней. Однако определяя разность температур как разность уровней, мы должны условиться о выборе нулевого уровня отсчета. Этим уровнем может быть произвольно взятая величина, но обязательно отражающая такие условия, которые легко воспроизводятся. В 1877 г. Международный комитет мер и весов постановил для установления нормальной шкалы эмпирической (воспроизводимой опытным путем) температуры избрать в качестве термометрического вещества водород; в качестве термометрического параметра — давление; в качестве единицы измерения — градус Цельсия. Уровень отсчета, который принимается за начало ( $0^{\circ}\text{C}$ ), представляет собой такую степень нагретости, которую имеет дистиллированная вода, находящаяся в смеси со льдом при нормальном давлении [22]. В специальных курсах термодинамики показано, что это не единственно возможный и даже не очень удобный уровень отсчета.

Второе понятие, которое обычно приводится после определения температуры, исходит из представлений о теплоте. Их близкое соседство мало соответствует действительности. "Температура" и "теплота" относятся к явлениям разных категорий, а ложное впечатление о их взаимозаменяемости создает наша разговорная речь. Мы говорим "теплая вода", подразумевая определенную температуру воды. В выражении "теплая погода" подразумевается, что температура воздуха достаточно высока. Отметим, что теплота — это форма передачи энергии, а форму передачи не измеряют, а определяют. Можно измерить только количество переданной энергии. Оказывается, понятие теплоты нельзя раскрыть без предварительного обсуждения того, что нужно понимать под явлением, называемым словом "энергия". И здесь нас снова ждут затруднения. Дать точное определение этому понятию без предварительной подготовки невозможно. В современном понимании оно оказывается гораздо шире того значения, которое предложил Томас Юнг в 1801 г.: "Словом "энергия" следует обозначать произведение массы или веса тела на квадрат числа, выражающего скорость" [23, с. 231]. Позже очень долгое время с нынешним представлением энергии отождествлялось понятие "сила". Используя понятие энергии в обычной жизни, мы не задумываемся о его количественном смысле, и поэтому у нас не возникает необходимости в его точном и жестком опреде-

лении. Такая неопределенность специальных терминов — не единичный случай. В обычных условиях мы часто пользуемся представлениями, которые не поддаются точной формулировке, и не испытываем при этом никакого неудобства.

В науке термины несут конкретную смысловую нагрузку, но по разным причинам их не всегда легко сформулировать. Особенно много не конкретных понятий в естественных науках. Существуют ли общепризнанные и точные определения фации, формации, глубинного разлома, геосинклинали и т.п.? Для точных наук, где за каждым определением, как правило, стоит число, расплывчатость понятий почти недопустима. И все же есть в точных науках ряд определений, которые не могут считаться безукоризненными. Оправданием здесь может служить то, что в математическом отношении они всегда могут быть численно оценены. Поэтому все прекрасно понимают количественную сторону определения. Это относится к таким понятиям, как время, работа, энергия и др. Энергию можно было бы определить как способность системы совершать работу над окружающей средой или способность окружающей среды совершать работу над системой. Но пока мы еще не сформулировали, что нужно называть работой и системой. Можно выразиться более определенно: энергия — это мера материального движения во всех ее проявлениях. Однако, такая формулировка для начинающего мало понятна. В то же время у специалистов не возникает недоразумений, когда говорят, что энергия какого-то процесса оценивается величиной в 15 Дж. На первых порах будем считать, что любые изменения могут совершаться только в результате перераспределения энергии. Энергия выступает не только как свидетель, но и как количественно определяемый фактор любых изменений. Именно этот фактор предстоит здесь научиться вычислять и с помощью его расшифровывать возможные пути геохимических процессов.

Изменения можно производить различными способами. Можно деформировать, электризовать, намагничивать предметы и т.д. Все эти процессы отражают отдельные формы передачи энергии. Возвращаясь снова к определению понятия теплоты, можно повторить, что теплота также является одной из форм передачи энергии. Передача может осуществляться от кого-то или кому-то (от чего-то или чему-то). Поэтому необходимо ввести еще одно понятие — "система".

*Условимся, что тело, или группа тел, относительно которых рассматриваются вопросы перераспределения энергии и вещества, будут именоваться "системой". Все, что во время такого рассмотрения находится за пределами системы, обозначим "окружающей средой".*

Назовем систему "закрытой", если она не будет обмениваться веществом с окружающей средой. Однако это не исключает возможность энергетического обмена.

Газ, заключенный в цилиндр, представляет собой закрытую систему. Эта система останется закрытой, если цилиндр снабдить подвижным поршнем. Над закрытой системой можно производить преобразования, не изменяя количество газа. В частности, такую систему можно подогревать, и тем самым увеличивать энергию газа, поскольку теплота — форма передачи энергии. В этом случае газ либо будет расширяться, толкать поршень и производить механические изменения в окружающей среде (и тем самым передавать ей энергию), либо в цилиндре будет увеличиваться давление газа на стенки. Но до тех пор, пока газ не просочится за пределы цилиндра, система будет оставаться закрытой.

Примем в качестве системы Землю. Солнце и вся остальная часть Вселенной будет тогда представлять окружающую среду. Если пренебречь неболь-

шой утечкой водорода и гелия из верхних слоев атмосферы и поступлением на Землю космических частиц, то всю ее можно рассматривать как закрытую систему. Эта система обменивается энергией с окружающей средой. Какая-то доля энергии, поступающая из окружающей среды (от Солнца), расходуется на выполнение работы, которую производят ветры, дожди, реки, водопады; небольшая величина ее идет на создание органической жизни, но основная часть возвращается обратно в окружающую среду. Земля обменивается с окружающей средой только энергией, представляя, таким образом, в целом закрытую систему.

Необходимо избежать путаницы при использовании термина "замкнутая система". Д.А. Кемпбелом [12] этот термин применяется для обозначения закрытой системы; Я.А. Виньковецким [2] для изолированной системы. Хуже, когда в литературу, предназначенную служить учебником термодинамики для геологов, вообще вводится неверное представление о закрытой системе, как это имеет место в книге М.Р. Керна и М.А. Вайсброда [13, с. 17]. Здесь неверно к закрытой системе относится система с отсутствием энергетического обмена.

Открытая система, в отличие от закрытой, обменивается с окружающей средой как энергией, так и веществом. В закрытой системе, как было сказано, обмен веществом с окружающей средой исключен. Можно выбрать систему так, чтобы она не обменивалась с окружающей средой ни веществом, ни энергией. Такие системы называются изолированными.

В связи с тем, что формы передачи энергии могут быть различными, целесообразно еще ввести ограничения, предусматривающие случаи, когда закрытая система изолирована по отношению к какой-нибудь одной форме передачи энергии. Если система изолирована от окружающей среды тепло-непроницаемой оболочкой, последней дано название "адиабатической оболочки". В противном случае оболочка называется "диатермической". Система, заключенная в адиабатическую оболочку, не может обмениваться энергией с окружающей средой посредством теплообмена. Зато может обмениваться с помощью механического взаимодействия.

Зачем вообще необходимо столь строгое разграничение системы по типам взаимодействия с окружающей средой? Дело в том, что наука о направлении реакций и об условиях равновесия — химическая термодинамика — применима только к определенному виду систем.

*Классическая термодинамика ограничивается рассмотрением положения равновесия, к которому самопроизвольно стремятся отдельные взаимозависимые части изолированной системы.*

Эти возможности, увы, нас, имеющих дело с природными обстановками, не устраивают. Не устраивают они и химика, проверяющего какую-нибудь реакцию в сосуде. Сосуд с реакционной смесью, как минимум, представляет собой закрытую систему, но никак не изолированную. И все же, несмотря на приведенное жесткое ограничение, термодинамика позволяет описать направление реакции в любых реальных условиях. Но чтобы это сделать, нужно образовать цепь последовательных суждений: вначале открывать систему, затем закрывать, потом вводить дополнительные условия и т.д. При нечетком понимании того, что собой представляют изолированная, закрытая и открытая системы, в процессе освоения термодинамики будет утеряна логическая нить и возникнет неверное понимание возможностей этой науки, как орудия исследования химических реакций природных процессов.

Лишено смысла развивать дискуссию о том, к открытым, закрытым или изолированным системам относятся геологические объекты. Так как границы системы мы определяем сами, всегда в нее можно включить все то,

что как-то взаимосвязано между собой и в целом создает изолированную систему. В такой изолированной системе, предоставленной самой себе, будут проходить процессы, направление которых определяется постулатами термодинамики.

Как было уже сказано, с помощью теплообмена производятся изменения в системе и окружающей среде. Эти изменения обусловлены передачей энергии. Но это не единственный путь энергообмена. Уже упоминалось о том, что механические взаимодействия системы и окружающей среды тоже отражают перераспределение энергии. Такие перераспределения определяют выполнение работы. В указанных случаях энергия либо переходит за пределы системы и принимается окружающей средой, либо передается из окружающей среды и принимается системой. Это последнее утверждение наводит, правда, на мысль, что энергия должна представлять собой какую-то материальную субстанцию. В действительности это не так. Если поднять какой-либо предмет над его прежним уровнем, то энергия этого предмета возрастет. Но такое увеличение энергии не связано ни с чем вещественным, вошедшим в этот предмет. Широко распространенная в термодинамике фраза "приобретение системой энергии" отличается от обычного понимания слова "приобретение". Словом "работа" отражается только передача энергии и больше ничего. Поэтому термодинамическое определение работы отличается от общежитейского понимания этого слова. Тем не менее мы увидим, что в термодинамике, как и в жизни, работа делится на полезную и бесполезную.

Поскольку любые изменения в системе, в том числе и химические реакции, расцениваются как изменения, происходящие под влиянием перераспределения энергии, необходимо найти признаки, с помощью которых можно было бы осуществить количественное описание такого перераспределения.

**Состояние. Уравнение состояния.** Чтобы избежать усложнений, для начала в качестве системы удобно принять какой-либо однородный объект. Для описания такого объекта желательно использовать минимально возможное количество признаков, посредством которых можно было бы всесторонне характеризовать как саму систему, так и ее энергетическое состояние. Признаки должны иметь количественную меру. Только тогда можно говорить об однозначном сравнении объектов системы. Для выявления таких признаков целесообразно обратить внимание на то, что при анализе различных форм существования материи выделяются два полярных случая. Первый из них характеризует максимально упорядоченную картину, когда частицы, из которых состоит вещество, располагаются друг относительно друга по определенному закону, образуя идеальные кристаллы. Получение кристаллов, приближающихся к идеальным, можно реализовать при низких температурах и высоких давлениях.

Другим предельным состоянием является идеальный газ. Взаимное притяжение и отталкивание частиц в таком газе равно нулю. Между собой частицы не обнаруживают никакой закономерной связи. Они находятся в непрерывном хаотическом движении. Объем, занимаемый газом, который можно считать идеальным, в целом настолько велик, что можно пренебречь объемом каждой отдельной молекулы. Состояния, приближающиеся к идеальному газу, осуществляются при низких давлениях и высоких температурах. Реальные вещества занимают промежуточные положения между этими предельными состояниями: идеальным газом и идеальным кристаллом. Регулируя соответствующим образом температуру и давление (например, от высоких до низких температур и от низких давлений к высоким) теоретически можно получить весь ряд соответствующих состояний веществ

ва: идеальный газ — реальный газ — идеальная жидкость — реальная жидкость — реальный кристалл — идеальный кристалл.

Таким образом, температура и давление выступают как важные количественные признаки, определяющие состояние вещества. Поскольку речь идет о количественных признаках, то необходимо соотнести их с какими-то числовыми единицами измерения. В термодинамике принято температуру измерять либо в градусах Цельсия ( $t, ^\circ\text{C}$ ), либо в кельвинах ( $T, \text{K}$ ) последняя шкала является предпочтительной. Давление можно выражать различным образом: в миллиметрах ртутного столба, атмосферах, барах и т.п. Переход на новую систему единиц измерения, СИ, регламентирует измерение давления в паскалях (Па). Паскаль, это давление, вызываемое силой в один ньютон (Н), равномерно распределенной на площади  $1 \text{ м}^2$ . Размерность паскаля —  $\text{м}^{-1} \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-2}$ . Его соотношение с другими единицами измерения:  $760 \text{ мм рт.ст.} = 1 \text{ атм} = 1,01324 \cdot 10^5 \text{ Па}$ .

Несмотря на то, что давление рекомендовано измерять в паскалях и в кратных паскалю единицах, для физической химии эта величина оказалась неудачной. Объясняется это тем, что переход на паскали сильно усложнит условия стандартизации разных веществ [16, 32].

Мы не видим необходимости идти против существующего ныне "химического течения" ради формализации всех величин в рамках СИ. Поэтому в данной работе за единицу давления принята атмосфера.

С изменением температуры и давления вещество принимает различные состояния, которые также необходимо было бы выразить количественно. Наиболее простой и целесообразной оценкой состояния вещества, зависящей от температуры и давления, может явиться его плотность. Особенно показательна эта величина при переходе из одного агрегатного состояния в другое. В этом случае плотность изменяется скачкообразно. Так как плотность представляет собой массу, приходящуюся на единицу объема ( $m/V$ ), то очевидно, что при одном и том же количестве вещества (т.е. при постоянной массе), изменение плотности отразится на знаменателе выражения  $m/V$ , т.е. на объеме. Как ясно из определения, классическая термодинамика имеет дело с системами, масса которых постоянна. Поэтому при расчетах удобнее пользоваться не плотностью, а обратной ей величиной: объемом, отнесенным к единице массы. Мерой объема служит литр, хотя предпочтительнее, в соответствии с СИ, пользоваться кубическими метрами или кратными им величинами (1 литр равен  $1 \text{ дм}^3$ ). Массу вещества принято выражать количеством граммов, равных его молекулярной массе (М). В такой единице число молекул постоянно и равно числу Авогадро  $6,023 \times 10^{23}$ . Это количество молекул имеет 1 г водорода, 18 г воды, 32 г серы, 16 г кислорода и т.д. Единица массы, соответствующая молекулярной массе, названа молем. Таким образом,  $V/M$  представляет собой объем, который занимают  $6,023 \cdot 10^{23}$  молекул или один моль любого вещества. Эта величина называется мольным объемом.

Итак, имеется три характерных признака, с помощью которых дается количественное представление о состоянии простой системы: температура, давление и мольный объем. Перечисленный набор признаков, характеризующих состояние системы, оказывается полным и в то же время минимально необходимым. Кроме объема, температуры и давления для каждого состояния вещества определенного состава можно обнаружить целый ряд других признаков: коэффициент преломления или отражения, вязкость, упругость и т.п. Все такие объективно измеримые величины, которыми может быть охарактеризовано данное состояние системы, носят название параметров<sup>1</sup> состояния. Мы говорим, что система обладает свойствами,

<sup>1</sup> От греческого "параметрон" — отмеривающий.

которые определяются параметрами в данном состоянии. Если над системой производить какие-то действия, а затем вернуть в первоначальные условия, т.е. привести в состояние с прежними свойствами, то параметры состояния должны приобрести прежние значения.

Назовем процессом действие, приводящее к изменению состояния системы. Исследование различных процессов в системе проводится посредством слежения за изменением таких ее параметров, которые наиболее чувствительны к изменениям и легко воспроизводятся. Так, в частности, в однородной системе, в которой не происходят химические реакции и для которой нет необходимости учитывать влияние гравитационных, магнитных и электрических полей, основными параметрами состояния являются: объем ( $V$ ), который занимает данное вещество, рассматриваемое, как система, давление ( $P$ ), при котором оно существует, и температура ( $T$ ), которой оно характеризуется. Все другие параметры состояния, могущие быть измеренными в этих условиях, однозначно связаны с этими тремя.

Было бы весьма рациональным обнаружить связь между этими параметрами, что в дальнейшем упростило бы анализ состояния системы. Оказывается, что такая связь существует. Однозначная функциональная зависимость между указанными тремя параметрами состояния называется термическим уравнением состояния. Математически существование искомого функциональной зависимости обозначается следующим образом:  $\varphi(P, V, T) = 0$ . Это значит, что три переменные величины так взаимосвязаны между собой (с помощью постоянных и поэтому не вносимых в скобки), что будучи помещены с одной стороны знака равенства, соответствующие их комбинации должны дать нуль.

Не всегда уравнения состояния конкретных однородных систем получаются компактными. В разное время разными исследователями было предложено свыше ста типов уравнений состояния, из которых используются сейчас весьма немногие [22].

Наиболее простой вид уравнения состояния имеют газы. Если предположить, что молекулы газа не обладают собственным объемом и между ними отсутствует взаимодействие, то для таких газов, называемых идеальными, справедлив эмпирический закон, выражающий связь:

$$PV = nRT, \tag{1.1}$$

где  $P$  — давление газа,  $V$  — объем, который он занимает,  $n$  — число молей,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — температура в кельвинах, при которой находится газ. Это уравнение носит название уравнения Клапейрона—Менделеева. Оно отражает энергетические особенности, которыми определяется данное состояние.

Уравнение Клапейрона—Менделеева — не постулат, а следствие экспериментов, проводившихся над газами в двух направлениях. В 1660 г. Бойль обнаружил, что при работе с постоянным количеством газа его объем изменяется обратно пропорционально давлению. В 1801 г. Дальтон провел удовлетворительные опыты по определению изменения объема газа от температуры. Гей-Люссак выяснил количественную зависимость этого явления. Поэтому в ряде стран зависимость носит название закона Гей-Люссака. Но еще в то время "Гей-Люссак с благородством, к сожалению, редко встречающимся в науке, настоял, чтобы этот закон назывался в честь Шарля, который получил те же результаты в 1787 г., но не опубликовал их" [17, с. 51]. В некоторых странах этот закон называется законом Шарля.

Наблюдения Шарля можно изобразить графически в координатах температура—объем (рис. 1.1). Экстраполяция линий любого давления на

нулевой объем сводит эти линии в одну точку, являющуюся началом отсчета температуры. Отсюда берет свое происхождение температурная шкала Кельвина.

Изменение энергии системы, без конкретизации формы передачи, обязательно должно приводить к изменению каких-либо параметров состояния. Поэтому энергетическая характеристика системы может стать важной обобщенной функцией, которая позволит осуществить описание системы

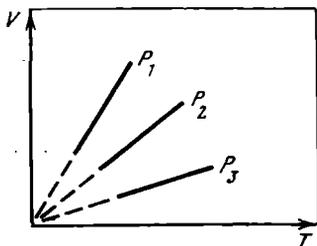


Рис. 1.1. Экстраполяция наблюдений Шарля

с общих позиций. Оказывается, однако, что такое описание системы можно было бы сделать только в том случае, если допустить, что энергия — величина, которую нельзя уничтожить бесследно, что при всех преобразованиях между системой и окружающей средой общая энергия сохраняется. Такое допущение оправдывает себя на практике.

**Закон сохранения энергии.** В точных науках следствия и результаты увязаны с исходными посылками строгими расчетами, Однако сами исходные посылки уже нельзя получить каким-либо расчетным путем. Исходные зависимости невозможно доказать. Их можно только проверить. Такие зависимости должны быть согласованы с широким кругом природных явлений. Закон сохранения энергии как раз и относится к фундаментальным и поэтому не выводится расчетным путем, а принимается в качестве постулата. Справедливость закона сохранения энергии и следствий, вытекающих из него, проверена многовековыми наблюдениями. Суть этого закона сводится к тому, что ничто в природе не может происходить само по себе, без какой-либо причины. Ничто не происходит без того, чтобы при этом не только перераспределялась энергия, но и общее количество во всех участвующих объектах оставалось неизменным.

Многие выдающиеся мыслители использовали этот закон в качестве постулата при объяснении тех или иных явлений природы еще до того, как он был понят во всей полноте и отчетливо сформулирован.

Принципом исключенного вечного двигателя пользовался Леонардо да Винчи. Три века назад, задолго до того, как французская Академия наук перестала рассматривать проекты вечных двигателей, Галилей высказал мысль о невозможности получения работы просто так, из ничего.

Решая задачу о центре качания, Гюйгенс в работе 1673 г. "Маятниковые часы" пришел к правильным выводам, применив закон сохранения энергии. Это позволило ему сделать следующее заключение: "И если бы изобретатели новых машин, напрасно пытающиеся построить вечный двигатель, пользовались этой моей гипотезой, то они бы сами осознали свою ошибку и поняли, что такой двигатель нельзя построить механическими средствами" [5, с. 124].

У Г. В. Лейбница (1646—1716) не возникало сомнений в невозможности создания вечного двигателя. Он считал, что если бы вечное движение было возможным, то действие оказалось бы больше причины [20].

В какой-то степени И. Ньютон, но главным образом его последователи отказались от многих декартовых представлений и ввели в науку понятия об особых видах материи. Так появились понятия электрическая и магнитная жидкость, световое и тепловое вещество. В конце 18 в. химики увлеклись систематическим взвешиванием

и физики убедились, что эта особая группа материй невесома. Этой группе материй придали роль "силы", определяющей свойства весомой материи. Сохранение силы (в нашем понимании, энергии) установлено было только для механических перемещений. Этот период в физике Ф. Розенбергер [23] назвал периодом невесомых.

В 1775 г. французская Академия наук объявила о том, что она не будет принимать проекты машин, дающих вечное движение и основанных на представлениях о сохранении механических сил.

Пожалуй, первым, кто попытался расширить закон сохранения энергии за пределы механических воздействий, был С. Карно. В своей работе (1824) он писал: "Могут здесь спросить: если доказана невозможность *perpetuum mobile* для чисто механических действий, то имеет ли это место при употреблении тепла и электричества; но разве можно для явлений тепла и электричества придумать иную причину, кроме какого-либо движения тел, и разве эти движения не должны подчиняться законам механики? Кроме того, разве неизвестно *a posteriori*, что все попытки какими бы то ни было средствами осуществить *perpetuum mobile* остались бесплодными; что никогда не удастся получить настоящий *perpetuum mobile*, т.е. движение, которое продолжится вечно, без изменения употребляемых тел?" [10, с. 15].

Своей волновой теорией Френель исключает свет из разряда невесомых материй. Ампером из этой категории были исключены магнитные жидкости после открытия электромагнетизма. Дэви и Берцелиусом были высказаны предположения о том, что химические и электрические силы — два разных проявления одной и той же причины. В 1883 г. Э.Х. Ленц показал связь между механическим движением и возбуждением тока в проводнике. В 1840 г. М. Фарадей показывает возможность преобразования одной силы в другую.

Приобретая особенности неучитываемости, понятие "сила" в качестве основного свойства весомой материи теряет свой смысл, поскольку перестает быть свойством. Поэтому, чтобы отделить истинные свойства материи — силы — от движущих сил, оказалось целесообразно последним присвоить название "энергия".

К середине 19 в. исследователи выяснили многообразие форм проявления энергии и переход ее из одного вида в другой. Но важный для данного рассмотрения шаг — определение количественной взаимосвязи превращения механической и тепловой энергии — сделан не был. "Весьма характерно то обстоятельство, что представление о возможности устройства машины, которая бы создавала работу из ничего, т.е. представление о возможности существования так называемого вечного движения (*perpetuum mobile*) после целого ряда бесплодных попыток было, наконец, оставлено, но мысль об эквивалентности теплоты и работы еще не приходила в голову ни одному из мыслителей-ученых" [14].

После того, как исследователи на опыте невозможности построения вечного двигателя не только убедились в том, что энергия не появляется сама по себе и не исчезает, но в соответствии с этим сделали *допущение* о сохранении энергии при любых ее переходах, появились реальные предпосылки для определения эквивалентов различных видов энергии и унификации этих эквивалентов по отношению к какой-то одной мере.

Пионером в этом отношении оказался Р. Мейер. В 1842 г. Р. Мейер вычислил механический эквивалент теплоты, пользуясь известным тогда уже фактом, что для нагревания свободно расширяющегося газа требуется примерно в 1,4 раза больше тепла, чем для газа, заключенного в недеформируемую оболочку. Он получил значение 367 кГм работы, соответствующее одной килокалории. Позже, по более точным данным Ренью, пересчет показал, что 1 ккал энергии соответствует 425 кГм работы.

Вслед за ним английский физик Д.П. Джоуль провел целую серию непосредственных измерений и нашел, что эквивалентом 1 ккал является работа, затраченная на поднятие груза весом 460 кГ на высоту 1 м.

Вскоре после исследований Р. Мейера появился известный труд Г. Гельмгольца "О сохранении силы", в котором великий физик показал, что ко всему разнообразию процессов приложим принцип эквивалентности энергии.

Сейчас трудно постичь, как С. Карно, Р. Мейер, Г. Гельмгольц, находясь в плену представлений вещественной теории теплоты, смогли правильно подойти к оценке закона сохранения энергии. Ведь согласно теории теплорода, теплота в процессе выполнения работы "падает" от горячего к холодному телу аналогично воде, находящейся на разных уровнях. Для того же, чтобы энергия сохранилась, теплота, представляя собой форму передачи энергии, должна не только падать, но и исчезать, превращаясь в работу и пополняя энергию окружающей среды в количестве, эквивалентном выполненной работе. Несмотря на то, что эти исследователи не рассматривали теплоту, как форму движения материи, они пришли к правильным выводам. Как ни странно, но правильным выводам исследователей помогли ошибочные представления о том, что теплоемкость вещества увеличивается с увеличением его объема. Уже в то время были известны результаты опытов, показывающие ошибочность таких представлений. Однако (как это часто бывает), так как результаты таких опытов

не укладывались в рамки существующих представлений, их старались не замечать, ибо это требовало пересмотра привычной и прочно укоренившейся в умах ученых теории теплорода, с помощью которой можно было объяснить многие явления. Отметим, что С. Карно не умалчивал о результатах в пользу независимости теплоемкости газа от объема, но игнорировал эти результаты. Основным аргументом, позволившим ему стать на позиции сохранения энергии и при этом исключить непосредственный переход теплоты в работу, явился следующий: "Изменение теплоемкости газа, вызванное изменением объема, зависит единственно от отношения между первоначальным и конечным объемами" [10, с. 33]. С. Карно указывает на целую серию опытов, якобы подтверждающих это положение, но далее пишет, что единственный опыт, который противоречит всем остальным, это опыт Гей-Люссака и Вальтера, описанный в *Annales de physique et de chimie* [10, с. 19]. Как оказалось впоследствии, именно этот опыт явился основополагающим в создании новой теории теплоты, пришедшей на смену теории теплорода. Постулат о сохранении энергии составляет основу первого закона термодинамики.

## Глава 2

### ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

**Формулировка первого закона.** Из всех форм передачи энергии особого внимания заслуживает теплообмен. Это связано с тем, что любые механические не похожие друг на друга действия сопровождаются выделением тепла. Теплота — неизбежный элемент передачи электроэнергии. Любой химический процесс связан с теплообменом. Теплообмен вездесущ и именно поэтому в термодинамике энергию, передаваемую системе или извлекаемую из системы посредством теплообмена, выделили в особую категорию. Количество энергии, переходящей при теплообмене, назвали "количеством теплоты". Все остальные формы передачи энергии обобщаются единым понятием работа. Систему можно перевести из одного состояния в другое, производя перераспределение энергии между нею и окружающей средой. Оперировав передачей энергии, разделенной на указанные две категории, запишем первый закон термодинамики следующим образом (формулировка Томсона).

*Если из термических источников получается или в результате термических эффектов уничтожается одно и то же количество работы, то исчезает или возникает одно и то же количество теплоты.* Символически это будет выглядеть так:  $Q = W^1$ . Здесь  $Q$  — количество теплоты, а  $W$  — количество работы. Запись, приведенная в таком виде, предусматривает то, что количество работы и теплоты выражено в одних и тех же единицах. Тогда не нужно ставить коэффициент, соответствующий эквиваленту передачи одной формы энергии по отношению к другой. Это значительно упрощает вид уравнения. Согласно международной системе — СИ, за единицу измерения энергии принят джоуль. Исторически сложилось так, что в термодинамике энергия измерялась калориями. Сейчас в некоторых работах даются параллельные значения в калориях и джоулях. Для перехода из одной системы в другую необходимо знать, что 1 кал равна 4,184 Дж. Джоуль (Дж) — работа, которую совершает постоянная сила, равная 1 Н, на пути в 1 м при условии, что путь совпадает с направлением силы. Договорившись об единице измерения энергии, можно сравнивать, какие температурные изменения испытывают различные вещества при получении одной и той же порции энергии. Возьмем 18 г воды при температуре 20 °С. Эта масса воды составляет один моль. Присоединим к этой воде один моль

<sup>1</sup> Буквенные обозначения даны в соответствии с рекомендациями [24].

ртути, температура которой  $15^{\circ}\text{C}$ . Вследствие теплопередачи температура воды будет понижаться, а температура ртути повышаться. Дождемся, когда температура воды понизится на один градус. При таком понижении температуры вода отдаст, а ртуть примет  $75,312$  Дж энергии. Оказывается, что температура одного моля ртути подымется в результате приобретения этого количества теплоты не на один, а на  $2,69^{\circ}\text{C}$  и станет равной  $17,69^{\circ}\text{C}$ . Отсюда естественен вывод, что одно и то же количество энергии изменяет температуру у разных веществ в различной степени. Это в свою очередь, говорит о том, что у разных веществ связь между количеством теплоты и температурой — разная. Для количественной оценки этой связи было введено понятие теплоемкости, определяемое следующим образом.

*Теплоемкостью называется количество теплоты, полученное или отданное системой, деленное на произведенное при этом изменение температуры:*

$$\delta Q/dT \equiv C. \quad (1.2)$$

Для того, чтобы понятие теплоемкости приобрело реальный смысл, необходимо задать условия, при которых она определяется. В первую очередь теплоемкость зависит от количества вещества, которому передается теплота или которое передает теплоту. При постоянном внешнем давлении  $1$  г воды для нагревания на  $1^{\circ}$  от  $20^{\circ}\text{C}$  должен получить количество теплоты величиной в  $4,184$  Дж. Тогда, для нагревания одного моля воды на  $1^{\circ}$  необходимо затратить  $75,312$  Дж теплоты, поскольку один моль содержит  $18$  г воды. Для нагревания одного грамма ртути на  $1^{\circ}$  необходимо  $0,138$  Дж, а для нагревания одного моля ртути на  $1^{\circ}$  —  $28,99$  Дж, если это подогревание осуществляется в пределах температур, близких к  $25^{\circ}\text{C}$ . Конкретизация массы оказывается недостаточной для однозначного суждения о теплоемкости. Оказывается, одному и тому же количеству вещества требуется различное количество энергии для повышения температуры на  $1^{\circ}$ , что зависит от того, получает ли оно эту энергию при постоянном давлении, или при постоянном объеме. Если один моль газообразного кислорода нагревать при постоянном давлении, то для повышения его температуры на  $1^{\circ}$  необходимо  $29,50$  Дж. Если же этот моль газа заключить в жесткую оболочку так, чтобы объем его оставался все время постоянным, то для повышения температуры одного моля кислорода на  $1^{\circ}$  потребуются  $21,13$  Дж. Нагревая один моль кислорода так, чтобы давление газа оставалось постоянным, мы вынуждены давать возможность ему расширяться. В результате часть энергии будет израсходована на совершение кислородом механической работы. Теперь можно оценить величину энергии, пошедшей на выполнение работы при расширении газа:  $29,50 - 21,13 = 8,37$  Дж.

Очевидно, теплоемкость зависит не только от количества вещества, но и от условий, в которых она определяется. Приведем еще примеры. Выберем в качестве системы смесь воды со льдом. При  $0^{\circ}\text{C}$  такая система будет поглощать или отдавать теплоту, оставляя неизменной свою температуру. В соответствии с определением (1.2), теплоемкость при постоянной температуре  $C_T = \infty$ . Система, покрытая адиабатической оболочкой, вообще не поглощает теплоту. Обозначив теплоемкость такой системы символом  $C_S$ , получим  $C_S = 0$ . Подстрочные обозначения определяют проходимость системой путь, при подводе ей теплоты. Будем отличать теплоемкость одного моля вещества символом  $C_V$ , если она определена при неизменяющемся объеме системы, и символом  $C_P$ , если она определена в условиях, когда давление в системе все время остается постоянным, а объем, естественно, изменяется.

Можно использовать какой-либо передаточный механизм, который

будет извлекать из окружающей среды энергию в одной форме и передавать ее окружающей среде в другой форме. Если при этом такой механизм сам не вырабатывает энергию и остается закрытой системой, то в силу закона сохранения энергии должно выполняться условие  $Q = W$ . В этом случае энергия системы останется постоянной. Однако, более общим случаем является такой, когда энергия при трансформации ее из одной формы в другую либо частично останется в системе, либо система будет расходо-

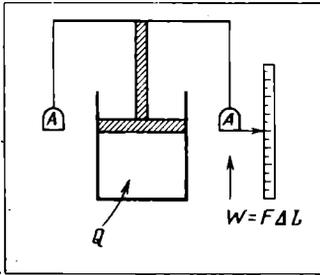


Рис. 1.2. Трансформация теплоты в работу

вать больше энергии, чем получает. Это должно как-то отразиться на ее состоянии. Соответственно этому, какие-то параметры состояния системы должны будут измениться. Проиллюстрируем это схемой прибора, изображенного на рис. 1.2. В цилиндре находится газ, который, получая теплоту  $Q$ , будет расширяться, двигать поршень и поднимать грузы  $A$ . Работа, выполненная грузом, как известно из механики, вычисляется по формуле  $W = F\Delta l$ , где  $F$  — сила, с которой грузы притягиваются к Земле, а  $\Delta l$  — путь, определяемый по шкале. Энергия, переданная газом грузам  $A$ , выразится в джоулях, если сила измерена в ньютонах, а путь в метрах. Можно ли в этом случае утверждать, что  $Q = W$ ? Логика подсказывает, что такое решение окажется скорее исключением, чем правилом. Мы можем заклинить поршень и все количество тепла, полученное газом, пойдет на увеличение давления внутри цилиндра, а работа выполнена не будет. Для того чтобы закон сохранения энергии не нарушился, необходимо предположить, что при заклиненном поршне вся энергия, получаемая системой путем теплопередачи, идет на увеличение энергии самой системы. Вполне допустим и такой случай, при котором только часть энергии, полученной системой, расходуется на поднятие груза. Обобщая это, можно утверждать следующее. Если перед началом процесса энергия системы определялась величиной  $U_1$ , а после его завершения она стала равной  $U_2$ , то разность  $U_2 - U_1 = \Delta U$  будет отражать собственное изменение энергии системы. Это собственное изменение именуется изменением внутренней энергии. Законом сохранения энергии предписывается, что изменение внутренней энергии должно определяться только разностью между  $Q$  и  $W$ .

Теперь необходимо договориться о характере знаков. Получение энергии системой в форме тепла обозначается знаком "+", а получение системой энергии другим путем — "-", Учитывая эти правила для случая, когда система не всю принятую теплоту тратит на выполнение работы, можно записать

$$Q = \Delta U + W, \quad (1.3)$$

Внутренняя энергия ( $U$ ) всегда положительна. Поэтому, если при трансформации одной формы энергии в другую часть энергии осталась в системе,

то  $\Delta U$  окажется положительной; если же ей пришлось потратить и часть своей собственной энергии, то  $\Delta U$  будет иметь знак “-”.

Уравнение (1.3) представляет наиболее употребительную запись первого закона термодинамики. Такая запись выражает следующее: энергия, полученная системой при теплопередаче, может быть израсходована на приращение ее внутренней энергии и на выполнение работы. Естественно, что объяснение уравнения (1.3) нельзя отождествлять с доказательством. В данном случае математическая запись — это запись постулата, согласно которому энергия не может исчезнуть бесследно. Приняв этот постулат, необходимо сделать следующее заключение: если систему провести через ряд состояний, а затем вернуть в такое, при котором параметры состояния приобретут первоначальные значения, то первоначальное значение приобретет и внутренняя энергия. Если бы это было не так, то проводя систему через ряд состояний и возвращаясь в первоначальные условия, можно было бы либо лишать систему внутренней энергии, либо беспрдельно ее увеличивать, не производя изменений в окружающей среде. Поскольку это противоречит закону сохранения энергии, то не остается другого выхода как признать, что внутренняя энергия системы однозначно отражает ее параметры состояния и изменяется вместе с изменением этих параметров. В этом случае говорят, что внутренняя энергия представляет собой функцию параметров состояния. В дальнейшем величину, которую нельзя непосредственно измерить, но можно функционально связать с параметрами состояния системы, мы будем именовать для краткости *функцией состояния*. Внутренняя энергия — функция состояния системы.

Если система проходит различные состояния, а затем возвращается к первоначальным условиям, то, естественно, ее параметры состояния и функции состояния приобретают прежние значения. В связи с тем, что при возвращении системы в прежнее положение, функция состояния принимает прежнее значение, то по окончании такого процесса  $\Delta U = 0$ . Отсюда еще одна математическая запись первого закона  $\oint (Q - W) = 0$ . Интеграл по замкнутому контуру от полученной (отданной) теплоты и выполненной системой (или над системой) работы равен нулю. Это же выражение можно записать так:

$$\oint dU = 0. \quad (1.4)$$

Равенство нулю интеграла по замкнутому контуру позволяет приписать подинтегральной величине очень важное свойство: изменение ее от точки  $a$  до точки  $b$  не зависит от пути, по которому проводят процесс. Математическая иллюстрация этого дана в приложении.

Особо подчеркнем, что в основе первого закона термодинамики лежит постулат только о сохранении энергии и поэтому уравнениями (1.3) и (1.4) подбивается лишь энергетический баланс, который всегда должен иметь место при обмене энергией двух или нескольких объектов. *Первый закон термодинамики вовсе не дает ответа, в каком направлении энергия должна передаваться и с какой скоростью.* Этот существенный момент представляет определенные трудности для понимания, поскольку мы привыкли, что переход энергии всегда идет в сторону более низкого уровня: камень падает сверху вниз, теплота передается от более нагретого тела более холодному, поршень двигается в направлении меньшего давления и т.п. Но именно это не является ни следствием, ни необходимым условием первого закона термодинамики. *Поэтому, в принципе, не нарушая этот закон, но не зная никаких других, можно рассматривать такие процессы, в которых имеют место противоречащие здравому смыслу, но не противоречащие первому закону термодинамики случаи передачи энергии.* Например: самопроизволь-

ная передача тепла от менее нагретого более нагретому телу. Важно, чтобы в процессе такой передачи энергия не исчезла бесследно и были сохранены приведенные выше уравнения (1.3) и (1.4). Несмотря на оговорку о свободной передаче энергии в любом направлении, первый закон термодинамики: не только полностью применим к реальным процессам, но и позволяет выявить ряд новых весьма полезных и практически важных функций.

**Выбор системы. Работа.** Остановимся на структуре уравнений (1.3) и (1.4). В приведенных уравнениях величины  $Q$  и  $W$  относятся к процессу передачи энергии и могут быть измерены за пределами системы по измерениям, происходящим в окружающей среде.  $\Delta U$  характеризует изменения, происходящие в самой системе. Эта величина не зависит от путей, которыми энергия попала в систему или удалась из нее, и поэтому не дает информации об этих путях. Она постулирует только одно: если баланс между притоком и оттоком энергии в окружающей среде не сошелся, то должна была измениться внутренняя энергия системы. Более этого мы ничего сказать не можем. Мы даже пока не знаем, с помощью каких параметров рассчитывается изменение внутренней энергии системы. Конечно, в принципе можно оценить энергетические изменения системы по изменениям, которые произведены в окружающей среде. Но тогда вообще теряет смысл выделение окружающей среды. Она ведь выделена для того, чтобы не утруждать себя излишней информацией относительно событий, происходящих за пределами системы.

Сосредоточим поэтому внимание на системе и попытаемся извлечь полезную информацию об изменениях ее энергетического состояния, пользуясь признаками самой системы — ее параметрами состояния.

С методической точки зрения прежде обнаружить и нагляднее представить изменение тех параметров, которые реагируют на механическое взаимодействие системы с окружающей средой. Объясняется это тем, что механические взаимодействия предполагают существование упругой границы, на которой система и среда обязательно должны быть приведены в непосредственный контакт. Усилия на этой границе, определяющие перераспределение энергии, будут оцениваться с помощью давления, которое оказывает система на окружающую среду или окружающая среда на систему. Поэтому параметр давление необходимо учитывать как для системы, так и для окружающей среды. Для передачи же теплоты нет необходимости в непосредственном контакте системы и окружающей среды. *Поэтому до поры до времени условимся, что понятие температуры относится только к системе. Окружающая среда вообще лишена этого понятия.* Такое предположение допустимо, поскольку первым законом термодинамики определяется только сохранение энергии, но не направление ее передачи. В общем случае объем окружающей среды также представляет собой бесполезную для нашего анализа информацию.

По-видимому, в качестве системы необходимо использовать тело, изолированное от электрических, магнитных и гравитационных полей, так как последние создают энергетическую неоднородность среды. Необходимо также, чтобы в самой системе не проходили никаких химических реакции, поскольку они связаны с поглощением и выделением энергии. В качестве системы удобно взять какое-нибудь однородное простое вещество. Например, изотропный кристалл или однородную жидкость. Но лучше всего воспользоваться газом. Выбор газа для этих целей удобен тем, что у него в достаточной степени ярко проявляются изменения параметров состояния при малейших энергетических изменениях.

Дальнейшее упрощение связано с использованием не вообще газа,

а идеального газа. Это позволит избежать оценки энергетических поправок на размер молекул и их взаимодействие между собой. Для идеального газа математическая форма связи между температурой, объемом и давлением особенно проста. Эта взаимосвязь отражена в уравнении Клапейрона–Менделеева (1.1). Выбор идеальной газовой модели удобен еще и тем, что с помощью ее можно выявить наиболее общие закономерности, присущие веществам и неосложненные в каждом конкретном случае своими специфическими особенностями. Такой методический прием в науке наиболее част и наиболее продуктивен. “Мы приходим к пониманию законов природы, анализируя простейшие случаи и опуская в своих первых попытках все усложнения” [38, с. 14]. Так как идеальный газ — простая модель, то характер взаимосвязи параметров состояния, испытывающих изменения под влиянием передачи энергии, здесь очевиден. В данном случае возможные изменения можно сгруппировать в следующие варианты:

- 1) изменяется давление, а объем остается постоянным;
- 2) изменяется объем, а давление остается постоянным;
- 3) изменяется объем и давление, а температура остается постоянной;
- 4) изменяются все три параметра — объем, температура и давление. Других сочетаний, которые не были бы связаны с названными, по-видимому, придумать нельзя.

Для определения изменений указанных параметров состояния системы от энергетического воздействия заключим идеальный газ в цилиндр с подвижным поршнем. Идеализация процессов предполагает также, что поршень в цилиндре движется без трения. В дальнейшем, когда не будет сделано особых оговорок, примем, что количество газа, заключенного в цилиндр, равно одному молю. Это избавит от необходимости каждый раз учитывать  $n$  в уравнении (1.1). Для одного моля  $n = 1$  и (1.1) преобразуется к виду:

$$Pv = RT. \quad (1.5)$$

Учитывая ранее высказанные ограничения относительно отсутствия влияния силовых полей и химических реакций в системе, обобщенная работа в уравнении (1.3) может быть заменена величиной, которая отражает только механическое перемещение. Это частный случай общей работы, который можно сформулировать следующим образом: “Работа процесса — это энергия, передаваемая одним телом другому при их взаимодействии, не зависящая от температуры этих тел и не связанная с переносом вещества от одного тела к другому” [9, с. 17]. Механическую работу, выполненную газом или над ним, легко учесть с помощью механизма, изображенного на рис. 1.3. Если надавить на поршень с силой  $F$ , то он переместится на расстояние  $\Delta h$ . Работа, которая при этом будет выполнена над газом, определяется произведением силы  $F$  на пройденный путь  $\Delta h$ . Так как сила, приложенная к поршню, равна давлению  $P$ , умноженному на площадь поперечного сечения  $s$ , то  $|W| = |Ps\Delta h|$ . В свою очередь  $s\Delta h$  представляет собой величину, на которую изменяется объем газа при приложении внешнего давления  $P$ . Поэтому  $|W| = |P\Delta V|$ . Теперь необходимо привести в соответствие знаки. В данном примере газ сжимался и работа выполнялась над газом. Газ приобретал энергию. В соответствии с выбранным ранее правилом знаков работа должна быть отрицательной.

Произведение  $P\Delta V$  тоже имеет отрицательный знак, поскольку  $h_{\text{кон}}$  меньше  $h_{\text{нач}}$ . Конечный объем меньше начального и разность  $h_{\text{кон}} - h_{\text{нач}}$  будет иметь отрицательный знак. Таким образом  $W = P\Delta V$ . Исходя из сказанного, уравнение (1.3) можно переписать  $Q = \Delta U + P\Delta V$ .

Запись в форме  $P\Delta V$  может создать впечатление, что давление в процессе выполнения работы все время остается постоянным, а изменяет-

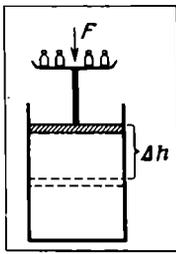


Рис. 1.3

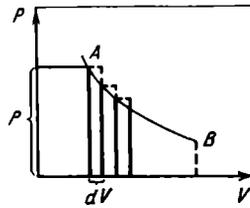


Рис. 1.4

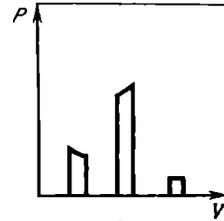


Рис. 1.5

Рис. 1.3. Модель механического взаимодействия с газом

Рис. 1.4. Графическое изображение работы

Рис. 1.5. Связь между  $\delta W$  и  $dV$

ся только объем. В общем случае это вовсе не так. Даже из анализа только что приведенного примера очевидно, что чем больше сжимать газ, тем больше необходимо прикладывать усилий для его дальнейшего сжатия. Поэтому более грамотной будет следующая запись:  $\delta W = PdV$ . Здесь  $\delta W$  — исчезающе малая величина выполненной работы;  $P$  — давление (в общем случае переменное), при котором эта работа выполнялась;  $dV$  — бесконечно малое изменение объема, при котором изменение давления окажется крайне незначительным.

Вспользуемся графиком с координатами  $P - V$ . На таком графике (рис. 1.4) величина работы изображается площадью, заключенной между конечным и начальным объемами. Площадь эта вычисляется как произведение давления на приращение объема. Если давление каждый раз изменяется, как это показано на рисунке, то величину работы можно вычислить, разбив на микроучастки всю площадь, чтобы давление на таком участке можно было принять постоянным. Чем короче участки  $\Delta V$ , тем точнее будет вычислена площадь. Площадь можно вычислить совершенно точно, если применить операцию интегрирования. Тогда полная работа расширения газа от  $V_A$  до  $V_B$  будет равна

$$W = \int_{V_A}^{V_B} PdV.$$

Интегрирование окажется возможным при известном "пути перехода", т.е. тогда, когда дана функциональная зависимость между  $P$  и  $V$ . Зависимость между  $P$  и  $V$  может быть разной. Отсюда разным окажется результат интегрирования при одних и тех же значениях  $V_A$  и  $V_B$ . Это значит, что между  $\delta W$  и  $PdV$  нет однозначной функциональной связи. Отсюда разные обозначения:  $dV$  — бесконечно малая величина — дифференциал;  $\delta W$  не является дифференциалом, хотя тоже малая величина. На рис. 1.5 графически показано, что прямой связи между  $\delta W$  и  $dV$  нет. При одной и той же величине  $dV$ ,  $\delta W$  будет различной в зависимости от  $P$  и пути, по которому проходил процесс.

Итак, если система будет обмениваться с окружающей средой энергией, причем окажется, что она изменяет свой собственный энергетический уровень, то в соответствии с первым законом термодинамики можно записать

$$\delta Q = dU + PdV. \quad (1.6)$$

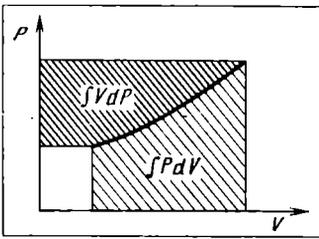


Рис. 1.6. К объяснению понятия работы

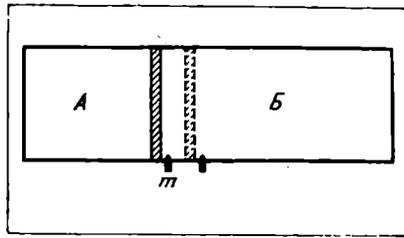


Рис. 1.7. Модель неравновесного расширения газа

Переход к микроколичеству выполненной работы заставляет перейти и к малому количеству теплоты, что обозначается символом  $\delta Q$ . Поскольку  $\delta W$  не является дифференциалом, то  $\delta Q$  тоже не является дифференциалом, несмотря на то, что справа в уравнении (1.6) параметры состояния и их функция  $U$ .

Отметим, что математически запись первого закона термодинамики для бесконечно малых изменений может быть записана только так, как это показано уравнением (1.6). Запись  $\delta Q = d(U + PV)$  или  $\delta Q = dU + d(PV)$  в общем случае неверна. Дело в том, что при такой записи справа стоит дифференциал произведения функций. При интегрировании дифференциала произведения  $d(PV)$ , суммируются две площади:  $PdV + VdP$ , только одна из которых представляет работу механического взаимодействия системы и окружающей среды, как это видно из рис. 1.6.

Необходимо оговорить еще одно условие: произведение  $PdV$ , появившееся в уравнении (1.6), должно отражать именно работу, выполненную в связи с расширением или сжатием газа. Обратим внимание на следующее:  $P$  и  $V$  — параметры состояния системы, в то время как работа — процесс передачи энергии, т.е. процесс, связывающий систему с окружающей средой и поэтому зависящий не только от параметров системы, но и от особенностей окружающей среды. В связи с этим произведение  $PdV$  не всегда может быть сопоставлено с величиной выполненной работы.

Представим себе цилиндр, снабженный поршнем, разделяющим его на два отсека (рис. 1.7). В отсеках  $A$  и  $B$  находится газ под соответствующим давлением  $P_A$  и  $P_B$ . Положим, что в отсеке  $A$  давление больше, чем в отсеке  $B$ . Поршень перемещается внутри цилиндра без трения, а для того, чтобы он не двигался при сохранении разного давления в отсеках, укрепим его шплинтом  $m$ . Далее, для простоты допустим, что объем газа в каждом из отсеков настолько велик, что небольшое перемещение поршня по цилиндру не вызовет изменения давления в отсеках  $A$  и  $B$ . Таким образом, можно принять, что при небольших перемещениях поршня  $P_A$  и  $P_B$  практически не изменяются.

Откроем шплинт  $m$ . Поршень подвинется до следующего упора и газ из отсека  $A$  выполнит работу над газом из отсека  $B$ . Предыдущий анализ, который привел к уравнению (1.6), казалось, позволяет вычислить величину работы, произведенной газом каждого отсека. Работы, выполненная газом отсека  $A$ , должна определяться произведением  $P_A dV$ . Энергия, принятая газом отсека  $B$ , соответственно должна быть равна  $P_B dV$ . В то же время, согласно закону сохранения энергии должно выполняться равенство  $P_A dV = P_B dV$ . Такого равенства, однако, написать нельзя, поскольку при одном и том же значении  $dV$  (у них разные только знаки),  $P_A > P_B$  по условию. Систему можно заключить в жесткую адиабатическую оболочку.

Поршень, разделяющий газ на два отсека, также можно задать адиабатическим. Теперь получилась изолированная система с поршнем, исключаящим теплообмен. Повторим опыт. Наша интуиция подсказывает, что после того, как будет убран шплинт, поршень продвинется от газа  $A$  в сторону газа  $B$ . Если условия остались те же, то вновь  $P_A dV \neq P_B dV$ .

Такой результат приводит к альтернативе: либо не соблюдается закон сохранения энергии при механических перемещениях, либо произведение  $P_i dV$  не отражает величину переданной энергии. Так как первое допущение исключается — постулат не может быть нарушен — то необходимо согласиться с тем, что нужно принять второе допущение. Этот серьезный вывод требует более внимательного анализа.

Представим тот же опыт следующим образом: система, состоящая из газов  $A$  и  $B$ , разделенных адиабатическим поршнем, изолирована от окружающей среды. Зададим условие:  $P_A > P_B$ . Однако, никаких удерживающих шплинтов нет. Поскольку информация наша ограничивается первым законом, ничего нельзя сказать о направлении передачи энергии. Будет ли поршень двигаться в сторону газа  $A$  или в сторону газа  $B$ , не имеет значения. Главное, чтобы при любом движении поршня не исчезла энергия. Поэтому, с позиции первого закона можно утверждать только следующее: если поршень продвинется в сторону газа  $B$ , то это значит, что газом  $A$  над ним была выполнена работа. Если же поршень продвинется в сторону газа  $A$ , то он должен принять энергию, переданную газом  $B$ . И в первом и во втором случае расчет работы не должен нарушать закон сохранения энергии. Так как при разных давлениях в отсеках всегда получается, что  $P_A dV \neq P_B dV$ , то необходимо принять следующее условие.

**Согласовать расчет выполненной работы по изменению параметров состояния и сохранение энергии можно только в единственном случае, а именно, когда в отсеках  $A$  и  $B$  одинаковые давления.**

Для других условий у нас пока нет метода, с помощью которого удалось бы согласовать работу и энергию. Пусть не смущает то обстоятельство, что при равенстве давлений в реальных условиях поршень вообще не будет перемещаться. Мы ведь не располагаем никаким законом, предписывающим направление процесса. Поэтому мысленно двигать поршень можно в любом направлении. Главное при этом не потерять энергию. В дальнейшем процесс, протекающий при равенстве давлений со стороны системы и окружающей среды будет именоваться процессом, происходящим в условиях механического равновесия. Итак, сделаем следующий важный вывод.

*Количество энергии, переданной при механическом взаимодействии системы и окружающей среды может быть вычислено по изменениям параметров системы  $P$  и  $V$  только в условиях механического равновесия.* В других случаях изменение давления и объема системы не отражает количество переданной энергии.

Теперь обратим внимание на следующее обстоятельство. Так как при условии механического равновесия  $\delta W = PdV$ , где  $P$  и  $V$  — параметры системы, то очевидно  $\delta W/P = dV$ . Если провести процесс так, чтобы система, пройдя ряд состояний, вернулась к исходным параметрам (и следовательно исходному объему), то аналогично (1.4) можно записать  $\oint (\delta W/P) = 0$ . Несмотря на то, что величина работы зависит от пути перехода, отношение выполненной работы в условиях механического равновесия к давлению, при котором эта работа выполнялась, не зависит от этого пути.

В отличие от (1.4), охватывающего две формы передачи энергии, эта запись справедлива только при анализе механических взаимодействий в условиях механического равновесия. Уравнение же (1.4) является законом без всяких ограничений.

Уравняв давление окружающей среды с давлением газа системы, мы тем самым перешли от общего случая (1.3) и добились условий, при кото-

рых выполняется уравнение (1.6). В чем его преимущество? В этом уравнении справа от знака равенства стоят только параметры и функция состояния самой системы, в то время как слева остается величина, характеризующая события, происходящие на границе — передачу энергии от окружающей среды к системе или наоборот.

Определившись с особенностями величин, входящих в уравнение (1.6), можно перейти к анализу энергетических изменений, которые претерпевает газ (система) при приложении к нему каких-нибудь усилий. Анализ уравнения (1.6), описывающего первый закон в условиях равенства давлений со стороны системы и окружающей среды, будет осуществляться с помощью процессов. При таких условиях для полной характеристики процесса необходимо знать, как изменяется каждый из параметров системы. Обратим внимание на то, что процесс именуется по тому параметру системы, который остается постоянным при смене остальных.

**Изохорический процесс. Внутренняя энергия.** Зададимся целью изменить энергетическое состояние системы таким образом, чтобы ее объем оставался все время постоянным. Такой процесс называется изохорическим<sup>1</sup>. Для этого закрепим поршень и будем подогревать или охлаждать нашу систему, представляющую собой один моль идеального газа. Подчеркнем еще раз, что при анализе процессов с использованием первого закона термодинамики необходимо учитывать условность этих понятий. Слова "подогревать" и "охлаждать" предполагают, что в первом случае газ приводится в контакт с более нагретым телом, а во втором — с более холодным. Первым законом термодинамики никак не учитывается направление передачи энергии. Здесь важно лишь ее сохранение. Кроме того, мы исключили вообще понятие температуры окружающей среды. Поэтому, для того, чтобы не возникали яркие представления об участии в этих процессах нагревателя и холодильника, лучше говорить о том, что газ будет получать определенное количество тепла или же отдавать его.

Поскольку для рассматриваемого процесса задано, что  $V = \text{const}$ , то приращение объема  $dV$  равно нулю. Несмотря на то, что давление газа при теплообмене изменяется, газ не производит никакого механического воздействия на окружающую среду и окружающая среда не производит механического воздействия на газ. Так как  $dV = 0$ , то  $PdV = 0$ . Почему же в данном случае мы анализируем выражение  $PdV$ ? Казалось бы, что раз газ заключен в жесткую оболочку, то он не имеет никакого отношения к давлению окружающей среды. А выражение  $PdV$  можно применять только для работы в условиях механического равновесия. Все дело в том, что жесткая оболочка, в которую заключен газ, как раз и оказывает противодействие, равное давлению самого газа. Иначе эта оболочка не называлась бы жесткой. Эта оболочка в данном случае и моделирует давление окружающей среды.

Уравнение первого закона термодинамики для изохорического процесса запишется следующим образом:

$$\delta Q = dU. \quad (1.7)$$

Основываясь на (1.7), нужно сделать вывод, что в изохорическом процессе, т.е. при постоянном объеме, в однородной системе изменение внутренней энергии зависит только от количества полученной или отданной теплоты. Это, в свою очередь, будет отражаться на изменении температуры и давления системы.

Выяснив это, возьмемся за решение следующей задачи: как количественно

<sup>1</sup> От слов "изо" — одинаковый и "хора" — объем.

но определить изменение внутренней энергии системы через изменение параметров, т.е. таких величин, которые можно было бы определить экспериментально?

Согласно (1.2) мы условились обозначать теплоемкостью отношение переданной системе теплоты к изменению ее температуры. В данном случае теплоемкость называется изохорной и обозначается символом  $C_V$ . Таким образом, в соответствии с (1.2),  $(\delta Q/\delta T)_V = C_V$ . Но поскольку по (1.7)  $\delta Q = dU$ , то

$$(\partial U/\partial T)_V = C_V; \quad dU = C_V dT. \quad (1.8)$$

У идеальных газов теплоемкость не зависит от температуры и представляет постоянную величину. В частности, для одноатомного идеального газа она равна 12,47 Дж/моль · К, для двухатомного — 20,79 Дж/моль · К. Поэтому для идеального газа вместо  $dU = C_V dT$  можно записать  $\Delta U = C_V \Delta T$  и  $Q = C_V \Delta T$ . Для реальных веществ такой записи сделать нельзя, поскольку теплоемкость зависит от температуры, при которой она измерена (рис. 1.8). Зависимость изменения теплоемкости реальных веществ от температуры не прогнозируется законами термодинамики. Для каждого вещества такая зависимость определяется экспериментально. В связи с этим обстоятельством для реальных веществ уже нельзя так просто вычислить количество обменявшейся энергии. Нельзя, например, утверждать, что  $Q = C_V \Delta T$  или  $\Delta U = C_V \Delta T$ . Определить энергию, полученную или отданную системой в процессе теплообмена, и соответственно этому определить изменение внутренней энергии системы можно только с учетом зависимости изменения самой теплоемкости от температуры. Поэтому вычисление необходимо производить посредством интегрирования.

$$\text{Тогда } Q = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT.$$

**Изотермический процесс.** Поставим более сложную задачу. Поскольку с изменением температуры связано изменение внутренней энергии, проведем процесс так, чтобы температура системы оставалась все время постоянной. Вся энергия, полученная такой системой с помощью механического воздействия, должна будет выделиться в окружающую среду в форме тепла и наоборот, вся энергия, поступающая в систему посредством теплопередачи, откликнется эквивалентными механическими воздействиями с окружающей средой. При равенстве давления со стороны системы и окружающей среды можно подсчитать, какова была работа, выполненная системой, и следовательно какое количество теплоты система получила. Такой процесс называется изотермическим.

Изменение внутренней энергии в системах из идеального газа, где не протекают химические реакции, можно выразить через (1.8). Но так как в изотермическом процессе  $dT = 0$ , то и  $dU = 0$ . В таком случае для работы в условиях механического равновесия, учитывая (1.6) и (1.8), получаем, что для изотермического процесса  $\delta Q = PdV$ .

В изотермических процессах результат взаимодействия системы с окружающей средой может быть определен количественно по изменению параметров самой системы, поскольку энергия, поступающая в систему при таком процессе, в ней не задерживается. Меняется только форма передачи. Соответственно система реагирует изменением своих параметров  $P$  и  $V$ . Напомним, что количество поглощенной теплоты системой без изменения ее температуры именуется скрытой теплотой. Основываясь на первом законе термодинамики, по величине выполненной в изотермическом процессе работы можно судить о величине скрытой теплоты. Но и по коли-

честву полученной системой теплоты можно судить о том механическом воздействии, которое произвела система на окружающую среду, не изменив при этом свою собственную энергию. Это единственный процесс, где имеются возможности отождествления полученной теплоты с выполненной работой. Поэтому только в этом процессе графическое изображение работы (площади) совпадает с количеством теплоты, принимающим участие в процессе. По этой же причине можно утверждать, что  $(\delta Q/P)_T$  характери-

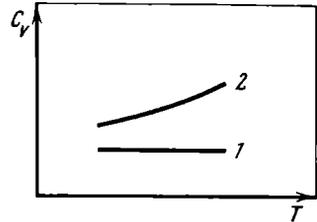


Рис. 1.8. Зависимость теплоемкости от температуры  
1 — идеальный газ, 2 — реальный газ

зует изменение параметра системы  $dV$ , хотя  $\delta Q$  не является ни параметром, ни функцией системы.

При постоянной температуре  $RT$  тоже постоянно. Следовательно, согласно (1.5)  $PV = \text{const}$ . Обозначим постоянное произведение  $RT$  буквой  $k$ . Тогда  $P = k/V$ : давление газа при выполнении системой работы в изотермических условиях изменяется обратно пропорционально изменению объема. Зависимости подобного рода рисуются на графике в координатах  $P - V$  в форме прямоугольной гиперболы (рис. 1.9). Так как работа вычисляется произведением давления на объем, то ее графическое изображение представляет собой площадь, ограниченную гиперболой, осью абсцисс и ординатами начального  $V_1$  и конечного  $V_2$  объема.

Точное вычисление площади производится с помощью интегрирования

$$Q = W = RT \int_{V_1}^{V_2} dV/V = RT \ln(V_2/V_1). \quad (1.9)$$

Интегрирование функций типа  $\int (dx/x) = \ln x$  довольно часто встречается при термодинамических расчетах. Вывод формулы дан в приложении.

**Изобарический процесс. Энтальпия.** Обобщим эти два случая так, чтобы однородная система получала теплоту и не только выполняла механическую равновесную работу, но и повышала свою внутреннюю энергию (легко можно представить и обратный процесс). Равновесность механических взаимодействий позволяет выразить работу через изменение параметров состояния системы, что приводит снова к известной уже записи первого закона термодинамики (1.6). Изменение внутренней энергии газа можно выразить через изменение параметров по (1.8). Тогда

$$\delta Q = C_V dT + PdV. \quad (1.10)$$

Но можно использовать уже известное выражение (1.6). И в том, и в другом случае количество теплоты, которым система обменивается с окружающей средой, не является полным дифференциалом, поскольку не указан путь. А именно, не дана зависимость между  $P$  и  $V$ .

Есть, однако, частный случай, при котором количество обменивающейся с окружающей средой теплоты можно однозначно увязать с изменением параметров состояния системы. Произведем для этого следующий искусственный прием. Так как  $U, P$  и  $V$  являются параметрами состояния или их

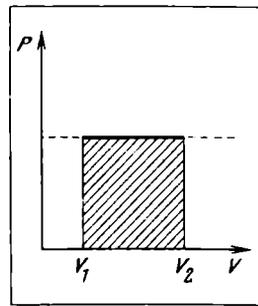
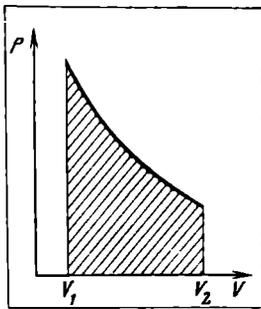


Рис. 1.9. Графическое изображение работы изотермического равновесного процесса

Рис. 1.10. Графическое изображение работы изобарического равновесного процесса

функцией, то в каждом состоянии система может иметь только единственное численное значение арифметического сочетания этих величин. Иными словами, определенные комбинации параметров состояния для какой-нибудь точки однозначно задаваемы. Учитывая это, введем новую функцию состояния, обозначив ее  $H$ , и условимся, что она будет характеризовать следующее сочетание уже известных признаков системы:

$$H \equiv U + PV. \quad (1.11)$$

Эта функция получила название энтальпии. В соответствии с выражением (1.11) изменение энтальпии может быть определено следующим образом:

Если процесс проводить так, чтобы давление все время оставалось постоянным, то тогда  $VdP = 0$ , и

$$dH = dU + PdV, \quad (1.12)$$

где  $P$  в отличие от рассматривавшихся ранее случаев постоянная величина.

Введем второе ограничение и будем проводить процесс так, чтобы давление не только было постоянным, но и все время оказывалось равным давлению окружающей среды. Тогда можно будет совместить (1.6) и (1.12):

$$\delta Q = dH. \quad (1.13)$$

Таким образом, в условиях механического равновесия, при постоянном давлении величина теплообмена определяется изменением энтальпии системы. При изобарических процессах энергия, поступающая из окружающей среды или в окружающую среду путем теплообмена может быть однозначно определена по изменению нового признака системы — энтальпии.

Получая количество тепла  $Q$ , газ в цилиндре со свободно перемещающимся поршнем будет расширяться, производя тем самым работу. Графически в координатах  $P - V$  линия, характеризующая изобарический процесс, пройдет параллельно абсциссе, как это видно на графике (рис. 1.10). Работа будет равна площади, заключенной между этой прямой, осью абсцисс и отрезками  $V_2$  и  $V_1$ .

Используем (1.12) и (1.13). Заменяя дифференциал внутренней энергии через дифференциал температуры по (1.8), находим  $Q = C_V \int_I^II dT + P \int_I^II dV$ .

Условия интегрирования обозначают, что система переходит из состояния

I в состоянии II. А так как  $T$  и  $V$  — параметры состояния, то в состоянии I система будет иметь единственные значения  $T_1$  и  $V_1$ , а в состоянии II — единственные значения  $T_2$  и  $V_2$ . Поэтому приведенное действие можно заменить равнозначным ему интегрированием

$$Q = C_V \int_{T_1}^{T_2} dT + P \int_{V_1}^{V_2} dV.$$

Поскольку  $C_V$  и  $P$  — постоянные, они вынесены за знаки интегралов, а оставшиеся выражения под знаком интегралов могут быть решены  $Q = C_V \Delta T + P \Delta V$ .

Равнозначно ему выражение для бесконечно малого количества теплоты

$$\delta Q = dU + PdV. \quad (1.14)$$

Энергия, поступающая в систему в форме тепла, частично возвращается в окружающую среду с помощью механического взаимодействия (работы), а частично усваивается системой, повышая ее внутреннюю энергию. Хотя выражение (1.14) имеет вид аналогичный с общей формой записи первого закона термодинамики, по существу оно отличается от уравнения (1.6) тем, что давление здесь остается постоянным на протяжении всего процесса. В отличие от изотермического процесса графическое изображение работы в координатах  $P - V$  не соответствует энергии, полученной системой в процессе теплообмена. На выполнение работы расходуется только часть полученной энергии. Однако в изобарическом процессе вся поступающая из окружающей среды теплота расходуется на увеличение энтальпии и фиксируется по изменению этой функции системы.

Невозможно определить энтальпию непосредственно. Тем не менее выяснить ее приращение с температурой все же можно. Действительно, для изобарического процесса, согласно (1.13),  $\delta Q = dH$ . Поделим обе части равенства на то приращение температуры, которым сопровождается приобретение системой определенного количества тепла  $(\delta Q / \delta T)_P = (\delta H / \delta T)_P$ . Но по определению (1.2).

$$(\delta Q / \delta T)_P = C_P, \quad (1.15)$$

следовательно

$$(\delta H / \delta T)_P = C_P. \quad (1.16)$$

В изобарическом процессе изменение общей энергии системы с температурой определяется теплоемкостью при постоянном давлении. Определение теплоемкости при постоянном давлении не вызывает экспериментальных затруднений, так же как и определение температуры. Зная эту величину, можно найти приращение общей энергии с температурой

$$dH = C_P dT. \quad (1.17)$$

Можно построить график в координатах  $H - T$ , из которого очевидно, что при изобарическом процессе нарастание общей энергии идеального газа с температурой будет изображено линией, наклоненной к оси абсцисс под углом, тангенс которого равен  $C_P$ . Казалось бы, нет смысла вводить новую величину — энтальпию, приращение которой зависит только от температуры. Так как приращение внутренней энергии тоже зависит только от температуры, то отличие энтальпии от внутренней энергии связано, по существу, с заменой коэффициента ( $C_P$  вместо  $C_V$ ). Действительно, для идеальных газов эта замена осуществляется довольно просто. Продифференцируем уравнение (1.14) по температуре при постоянном давлении,

выразив предварительно приращение внутренней энергии через  $C_V$  по (1.8) :

$$(\delta Q/\delta T)_P = C_V + P(\delta V/\delta T)_P.$$

Найдем производную объема по температуре из уравнения Клапейрона–Менделеева (1.5) :

$$(\delta V/\delta T)_P = R/P.$$

Подстановка этого выражения в предыдущее даст нам зависимость между изобарной и изохорной теплоемкостями для идеальных газов. Учитывая (1.15) получаем  $C_P = C_V + R$ , а

$$C_P - C_V = R. \quad (1.18)$$

$C_P$  — общая затрата энергии путем теплопередачи при постоянном давлении для повышения температуры системы на  $1^\circ$ ;  $C_V$  — приращение внутренней энергии системы при увеличении ее температуры на  $1^\circ$ . Разность  $(C_P - C_V)$  соответствует энергии, которая израсходована на выполнение работы расширения одним молем системы против внешнего давления при увеличении ее температуры на  $1^\circ$ . Как мы выяснили, для идеальных газов эта величина равна  $R$  (универсальной газовой постоянной). Она отвечает энергии, необходимой для выполнения работы одним молем идеального газа против внешних сил при увеличении температуры газа на  $1^\circ$ . Эта величина энергии исчисляется 8,314 джоулями. Уравнение (1.18) носит название уравнения Мейера. Он использовал его для численного определения эквивалента между тепловыми и механическими единицами измерения энергии.

У реальных газов в большинстве своем разность между изобарной и изохорной теплоемкостями ненамного отличается от  $R$ , что видно из табл. 1.1. Тем не менее уже реальные газы делают очевидной необходимость выделения энтальпии в самостоятельную функцию состояния, поскольку здесь разность  $(C_P - C_V)$  не строго равна  $R$ . Разная зависимость между энтальпией и внутренней энергией у реальных и идеальных газов ясна из следующего расчета. Исходя из (1.16) и (1.18) имеем  $C_P - C_V = (\delta H/\delta T)_P - (\delta U/\delta T)_V = (\delta U/\delta T)_P + P(\delta V/\delta T)_P - (\delta U/\delta T)_V$ . Для выяснения зависимости между  $(\delta U/\delta T)_V$  и  $(\delta U/\delta T)_P$ , воспользуемся функцией  $U = f(T, V)^1$ :  $dU = (\delta U/\delta T)_V dT + (\delta U/\delta V)_T dV$ . Дифференцирование этой функции по температуре при постоянном давлении приводит к выражению

$$(\delta U/\delta T)_P = (\delta U/\delta T)_V + (\delta U/\delta V)_T (\delta V/\delta T)_P.$$

Подстановка этого значения в исходное выражение позволяет определить :

$$(\delta U/\delta V)_T = \frac{C_P - C_V}{(\delta V/\delta T)_P} - P.$$

Для идеальных газов из (1.5) следует  $(\delta V/\delta T)_P = R/P$ . С учетом (1.18) приходим к выводу, что изменения внутренней энергии с изменением объема у идеальных газов при постоянной температуре не происходит.

$$(\delta U/\delta V)_T = 0. \quad (1.9)$$

Очевидно, что при расширении идеального газа в пустоту, когда он не растрчивает свою внутреннюю энергию на сопротивление, которое оказывает окружающая среда, температура его не будет изменяться. Для реальных газов такой вывод сделать нельзя, поскольку они не подчиняются уравнению Клапейрона–Менделеева. Для этих газов разность  $(C_P - C_V) \neq R$  и изменяется с изменением температуры. Следовательно,  $dH$  и  $dU$  ведут себя по-разному и не связаны постоянным переходным коэффициентом.

<sup>1</sup> Решение аналогичных функций рассмотрено в Приложении.

Т а б л и ц а 1.1

Мольные теплоемкости газов при постоянных объеме и давлении  $T = 298,15 \text{ К}$  в Дж/моль · К по [6]

Газ	$C_p$	$C_V$	$C_p - C_V$	Газ	$C_p$	$C_V$	$C_p - C_V$
He	20,79	12,45	8,34	H <sub>2</sub> O	33,10	24,81	8,29
H <sub>2</sub>	20,87	12,54	8,33	CO <sub>2</sub>	37,49	28,95	8,54
N <sub>2</sub>	29,04	20,71	8,33	NH <sub>3</sub>	36,11	27,49	8,62
O <sub>2</sub>	29,50	21,13	8,37	CH <sub>4</sub>	35,98	27,57	8,41

Для жидких и твердых веществ  $(C_p - C_V)$  уже намного меньше  $R$ . Разность теплоемкостей здесь необходимо определять экспериментально, либо непосредственно, либо пользуясь связью теплоемкости с другими параметрами состояния системы.

Разность  $(C_p - C_V)$  дает исключительно важную информацию о том, как будет реагировать система на получение энергии. Для идеальных газов эта информация заключается в следующем: если системе поставлять энергию путем теплопередачи, то при постоянном внешнем давлении часть ее будет вновь возвращаться в окружающую среду, но уже в результате выполнения над этой средой работы, равной по величине универсальной газовой постоянной. Для реальных газов эта величина несколько отличается от  $R$ , но близка к ней. Для жидких и твердых веществ разница между  $C_p$  и  $C_V$  гораздо меньше, что связано с большим взаимодействием атомов и молекул между собой.

**Адиабатический процесс.** Система, изолированная от окружающей среды теплонепроницаемой оболочкой, может обмениваться энергией с окружающей средой только с помощью механических взаимодействий. Процесс, происходящий в таких условиях, называется адиабатическим. По условию для адиабатического процесса  $\delta Q = 0$ . Тогда первый закон термодинамики запишется следующим образом:  $\delta W = -dU$ . Изменение внутренней энергии системы, представленной идеальным газом, определяется выражением (1.8). В связи с этим для адиабатического процесса

$$\delta W = -C_V dT. \quad (1.20)$$

Произведение, стоящее справа от знака равенства в выражении (1.20), интегрируется. Если известны пределы интегрирования ( $T_{\text{нач}}$  и  $T_{\text{конеч}}$ ), то в соответствии с этими пределами можно найти разность внутренней энергии. Казалось бы здесь уже работа не должна зависеть от пути перехода. И тем не менее, строго говоря, даже для идеальных газов условия (1.20) недостаточно, чтобы графически изобразить величину выполненной работы.

Это очевидно из рис. 1.11; здесь нанесены две изотермы, между которыми можно провести бесчисленное множество адиабатических процессов. Мы выберем два из них: один проходит по ветви  $AB$ , а другой по линии  $AC$ . Несмотря на то, что разность температур у этих процессов одинаковая, количество выполненной работы оказывается разным. Вольный подход к графическому интегрированию адиабатического процесса возможен до тех пор, пока не определена функциональная зависимость между давлением и объемом. Математики сказали бы, что нет уравнения производной, которая ограничивает площадь, соответствующую работе. На привычном языке это означает, что нам неизвестен путь перехода. Именно поэтому в уравнении (1.20) слева от знака равенства не стоит полный дифференциал. Восполь-

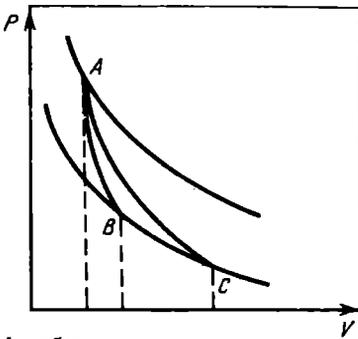


Рис. 1.11. Адиабатические процессы между двумя изотермами

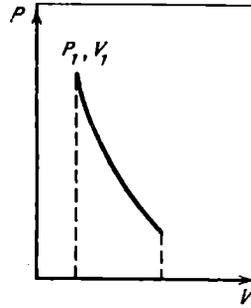


Рис. 1.12. Графическое изображение работы адиабатического равновесного процесса

зуюемся уравнением состояния идеального газа (1.5) в следующем виде  $T = PV/R$ . Дифференцируем его по схеме, которая разъясняется в Приложении.

$$dT = d(PV)/R = PdV/R + VdP/R.$$

После подстановки в (1.20) получаем

$$-\delta W = (C_V/R)PdV + (C_V/R)VdP. \quad (1.21)$$

Даже беглого взгляда достаточно для того, чтобы убедиться, что ни один из членов, стоящих справа от знака равенства в (1.21), не интегрируется. Любые попытки преобразовать правую часть (1.20) ни к чему новому не приведут. Единственный шанс — это попытаться выразить через параметры состояния саму работу. Но это можно осуществить только для условий механического равновесия. В любом другом случае у нас просто нет метода для нахождения численного значения переданной системой (или принятой системой) энергии.

Таким образом, работа адиабатического процесса, выполненная системой в условиях механического равновесия, предусматривает преобразование (1.21) к следующему виду

$$-PdV = (C_V/R)PdV + (C_V/R)VdP.$$

Теперь умножим левую и правую часть на  $(R/PV)$ . Тогда

$$-R(dV/V) = C_V(dV/V) + C_V(dP/P);$$

$$-\frac{R + C_V}{C_V}(dV/V) = dP/P.$$

Но согласно (1.18)  $(R + C_V) = C_P$ . Введем обозначения  $C_P/C_V \equiv \gamma$ . В результате получаем интегрируемое выражение:

$$-\gamma \int_{V_1}^{V_2} (dV/V) = \int_{P_1}^{P_2} (dP/P).$$

Чтобы избавиться от знака минус, поменяем местами пределы интегрирования:

$$\gamma \int_{V_2}^{V_1} (dV/V) = \int_{P_1}^{P_2} (dP/P).$$

Дальнейшие преобразования очевидны:  $\gamma \ln (V_1 / V_2) = \ln (P_2 / P_1)$ ,

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma. \quad (1.22)$$

Выражение (1.22) — одно из уравнений Пуассона. Как видно из приведенных преобразований, оно действительно только для условий механического равновесия.

Уравнение (1.22) позволяет вычислить единственно возможную линию, ограничивающую площадь, величина которой равна работе адиабатического процесса при условии механического равновесия между системой и окружающей средой.

Для того чтобы нанести эту линию на график, выберем исходную точку  $V_1$ , где газ находится под давлением  $P_1$ . В этой точке согласно (1.5), температура также строго фиксирована. Любая скользящая точка связана с исходной зависимостью  $P_1 V_1^\gamma = P V^\gamma$ , откуда

$$P = P_1 V_1^\gamma / V^\gamma. \quad (1.23)$$

На основании (1.23) задавая произвольные значения объема, построим график адиабатического процесса в координатах  $P - V$  (рис. 1.12).

Рассмотрим варианты адиабатических процессов, не противоречащие первому закону термодинамики. Представим адиабатически изолированный цилиндр с подвижным поршнем, который может двигаться ограниченно, изменяя объем системы от  $V_1$  до  $V_2$ . Из состояния  $A$  (см. рис. 1.20) проведем расширение газа с сохранением механического равновесия до состояния  $B$ . Путь, отмечающий взаимосвязь между  $P$  и  $V$ , будет соответствовать уравнению Пуассона. Площадь под этой кривой отвечает выполненной газом работе. Если расширение газа проводить в условиях, не соответствующих механическому равновесию, то путь газа отклонится от линии  $AB$ . При этом, в соответствии с уравнением (1.20), отклонение пойдет вверх от точки  $B$ , если работа будет выполнена меньше, чем работа с сохранением механического равновесия, и вниз от точки  $B$ , если затрата энергии на выполнение работы окажется большей, чем та, которая производится в условиях механического равновесия. Действительно, точки  $B''$ ,  $B$  и  $B'$  находятся на одной изохоре. Движение по изохоре снизу вверх сопровождается повышением температуры системы. Поэтому, в этом же направлении будет уменьшаться разность температур между точкой  $A$  и точками, расположенными на изохоре  $V_2$ . Уменьшение разности температур отвечает уменьшению затрат внутренней энергии системы, и следовательно уменьшению величины выполненной работы. Обращаем внимание на следующее: минимально выполненная системой работа, ограниченная линией  $AB''$ , соответствует максимальной площади. Это позволяет еще раз напомнить, что реально выполненная работа на графике соответствует площади только под той кривой, которая отражает условие механического равновесия. Во всех остальных случаях площадь не соответствует выполненной работе и не может ее характеризовать.

Максимально пологой и в то же время захватывающей наибольшую площадь окажется линия, совпадающая с изотермой. В этом случае система совсем не выполнит работу. Газ расширится в пустоту и не растратит свою внутреннюю энергию, а значит не изменит температуру. Поэтому температура газа в конце процессов совпадает с температурой в начале процесса и уравнение (1.20) обращается в нуль.

При сжатии изотерма будет соответствовать линии  $BA'$ , лежащей ниже  $BA$ . Эта линия  $BA'$  отвечает случаю, при котором сжатие газа системы не сопровождалось усилиями со стороны окружающей среды (см. рис. 1.21).

Все линии, расположенные выше линии  $BA$  (например,  $BA''$ ) свидетельствуют о том, что для адиабатического сжатия от  $V_2$  до  $V_1$ , окружающая среда затратила больше энергии, нежели необходимо было при механическом равновесии. С позиций первого закона термодинамики все эти случаи оказываются возможными.

## Глава 3 ЭНТРОПИЯ

**Энергия и параметры состояния системы.** При наложении определенных ограничений на механические взаимодействия системы с окружающей средой удается увязать изменение параметров системы с выполнением работы, а именно: в условиях механического равновесия обмен энергии между системой и окружающей средой можно рассчитывать по изменению параметров системы:

$$\delta W = P dV. \quad (1.24)$$

Это утверждение не выводится из (1.3) или (1.6), а вытекает из того, что при других условиях мы просто не умеем рассчитывать передачу энергии. Ограничиваясь таким замечанием, отметим, что если на всем пути, по которому протекал процесс, будет известна зависимость между давлением и объемом, то уравнение (1.24) даст возможность определить изменение энергии системы при механическом взаимодействии ее с окружающей средой. Иными словами, при известном пути перехода по изменению параметров состояния можно точно определить величину работы, выполненную системой или над системой. Преобразуем уравнение (1.24) следующим образом:

$$\delta W/P = dV. \quad (1.25)$$

Из формы записи (1.25) очевидно, что отношение выполненной работы к давлению, при котором эта работа выполнялась, отражает изменение параметра состояния системы, т. е. величину, не зависящую от пути, по которому совершена работа. Математическая очевидность еще не говорит о том, что зависимость (1.25) можно воспринять логически. Казалось бы, что так как переход из точки  $A$  в точку  $B$  по пути  $I$  и по пути  $II$  (рис. 1.13) требует различной работы (что видно из различия площадей), должно быть разным и отношение  $W/P$ . В действительности  $W/P$  не зависит от пути, по которому протекает процесс. Чтобы убедиться в этом, проследим, как изменяется  $W/P$  при переходе по пути  $I$ . Для этого разобьем путь  $I$  на микроучастки с равными значениями  $\Delta V$  (рис. 1.14).  $\Delta V$  выбирается настолько малым, чтобы в пределах его можно было допустить постоянство давления.

Из точки  $a$  в точку  $a'$  система выполнит работу, которая определится площадью  $P_1 \Delta V$  соответственно  $\Delta V = \delta W_1/P_1$ . Повышение давления от  $a'$  до  $a''$  не сопровождается выполнением работы, поскольку на этом микропути нет увеличения объема. Работа, выполненная на участке  $a'' - a'''$ , может быть записана так:  $\delta W_2 = P_2 \Delta V$ , откуда  $\Delta V = \delta W_2/P_2$ . Несмотря на то, что на этих участках работа выполнена разная, при одинаковой величине  $\Delta V$

$$\delta W_1/P_1 = \delta W_2/P_2.$$

Если эти рассуждения продолжить и дальше, то можно будет увидеть, что на всем пути  $\delta W_i/P_i$  равны между собой и

$$\sum_1^2 \frac{\delta W_i}{P_i} = V_2 - V_1.$$

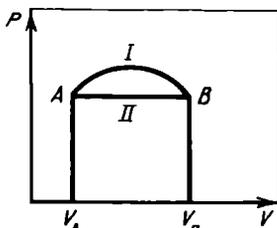


Рис. 1.13. К анализу  $\delta W/P$ , как параметра состояния системы

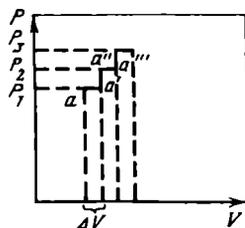


Рис. 1.14. Иллюстрация к доказательству того, что  $\delta W/P$  параметр

Результат будет тем точнее, чем меньше выбраны участки  $\Delta V$ . Если приращение объема взять бесконечно малым, то оно превращается в  $dV$ . Тогда определение площади под кривой, описывающей путь  $I$ , можно произвести с помощью интегрирования:

$$\Delta V = \int_1^2 \frac{\delta W}{P}$$

Для того чтобы решить эту задачу, необходимо знать зависимость между  $W$  и  $P$ . Из рис. 1.13 и 1.14 очевидно, что зависимость должна быть известна для всего пути перехода. Если задано только конечное и начальное значения давлений и величина выполненной работы, то это не позволит рассчитать изменение объема. Действительно, при одном и том же давлении в начале и конце процесса, но разных путях перехода (см. рис. 1.14) величина работы окажется разной. При делении этой разной величины работы на постоянное давление, мы получим отличные значения  $\Delta V$ . Истинное приращение объема для равных конечного и начального давлений получится при условии подстановки работы изобарического процесса. Итак, если известно только начальное и конечное давление, но не известен путь перехода, то уравнение (1.25) невозможно подсчитать энергию, которую получила или затратила система. Поэтому, верное в своей дифференциальной форме, это уравнение не всегда может быть интегрировано.

Используя первый закон термодинамики, можно теперь показать, что существует функция состояния, изменение которой согласуется с теплообменом, аналогично тому, как работа согласуется с изменением объема при равенстве давлений системы и окружающей среды.

Для более полного раскрытия этого утверждения проведем следующий анализ. Математическая запись первого закона термодинамики позволяет связать формы передачи энергии известным образом  $\delta Q = dU + \delta W$ . В случае, когда работа не выполняется, т. е. система не изменяет свой объем,  $\delta W = 0$ . При таком условии теплообмен между системой и окружающей средой не будет зависеть от пути перехода, а определится только начальным и конечным состоянием, что рассчитывается уравнением (1.7). При постоянном давлении теплообмен между системой и окружающей средой также не зависит от пути перехода, о чем свидетельствует уравнение (1.13). Задание постоянного объема в первом случае и постоянного давления во втором указывают на то, что и уравнение (1.7) и уравнение (1.13) представляют собой частные случаи применения первого закона термодинамики. Нас же интересует общий случай, т. е. такой, при котором можно было бы выразить теплопередачу между системой и окружающей средой с помощью пара-

метров или функций состояния, не задавая их постоянные значения и не ограничивая пути перехода.

В соответствии с поставленной задачей будем снова исходить из математической записи первого закона термодинамики и следить за возникающими ограничениями, которые вносят те или иные преобразования.

Итак, в общем виде для любых однофазных веществ, используемых в качестве системы, закон сохранения энергии имеет следующую запись:  $\delta Q = dU + \delta W$ . Подсчитать энергию, передаваемую системой (или системе) в процессе выполнения работы можно только при том условии, что давление со стороны системы должно быть равно давлению со стороны окружающей среды. Каждое из этих давлений может изменяться при механических взаимодействиях, но для того, чтобы можно было рассчитать выполненную работу, изменение давлений системы и окружающей среды должно быть синхронным, т. е. таким, что всегда  $P_{\text{сист.}} = P_{\text{окр. ср.}}$ . При выполнении работы в условиях механического равновесия вместо предыдущей записи получится уравнение (1.6).

Теперь применим (1.6) для идеального газа. В этом случае можно проинтегрировать сразу два действия.

1) Выразить дифференциал внутренней энергии через теплоемкость и дифференциал температуры по уравнению (1.8). Только у идеальных газов теплоемкость не зависит от объема и выполняется условие (1.19). Поэтому для идеальных газов уравнение (1.8) применимо независимо от того, изменяется ли объем системы или нет.

2) Использовать уравнение Клапейрона—Менделеева и сделать с помощью его преобразования в последнем члене. Тогда для идеальных газов

$$\delta Q = C_V dT + RT dV/V. \quad (1.26)$$

Температура в выражении (1.26) — переменная величина, поэтому ни о каком интегрировании этого выражения не может быть и речи.

Разделим левую и правую части выражения (1.26) на температуру системы. Тогда

$$\delta Q/T = C_V dT/T + R dV/V.$$

Это выражение уже интегрируется. Система, состоящая из идеального газа, имеет определенные значения давления, объема и температуры в какой-нибудь точке I. В этой точке состояние системы характеризуется параметрами  $P$ ,  $V$  и  $T$ . Переведем систему из данного состояния I в состояние II. В этом втором состоянии система будет иметь единственно возможные значения параметров  $P_2$ ,  $V_2$  и  $T_2$ , не зависящие от того, каким путем она пришла в состояние II. Учитывая согласованность параметров между собой в каждом из состояний и независимость их от пути перехода, можно интегрировать полученное выражение

$$\int_I^{II} \delta Q/T = C_V \int_{T_1}^{T_2} dT/T + R \int_{V_1}^{V_2} dV/V. \quad (1.27)$$

Если интегрирование провести по замкнутому контуру, т. е. от  $T_1$  до  $T_1$  и от  $V_1$  до  $V_1$ , то тогда  $\oint \delta Q/T = 0$ . Это свидетельствует о том, что подынтегральная величина — функция состояния. Изменение этой функции определяется только начальным и конечным состояниями и не зависит от пути перехода. Обозначим эту новую функцию символом  $S$ . В соответствии с этим обозначением (1.27) можно разбить на следующие две зависимости

$$\int_I^{II} \delta Q/T = \int_{S_1}^{S_2} dS; \quad \int_{S_1}^{S_2} dS = C_V \ln(T_2/T_1) + R \ln(V_2/V_1). \quad (1.28)$$

Первое из указанных выражений в дифференциальной форме может быть представлено так:  $\delta Q/T = dS$ . Откуда

$$\delta Q = T dS. \quad (1.29)$$

Очевидно, величина теплообмена системы и окружающей среды при выполнении работы и в условиях механического равновесия определяется произведением температуры на приращение новой функции состояния без всяких ограничивающих условий. Само же приращение  $S$  можно рассчитать по второму уравнению (1.28). Тем не менее, выражение (1.29), как и (1.24) не может быть проинтегрировано, пока не указана зависимость между  $S$  и  $T$ .

Что было бы, если бы мы не задали условие механического равновесия? Тогда  $\delta W \neq PdV$  и (1.26) превращается в неравенство  $\delta Q/T \neq C_V dT/T + R dV/V$ . Следовательно, какое-то из выражений (1.28) также должно превратиться в неравенство. И здесь нужно сказать, что первый закон термодинамики не дает нам путеводной нити для решения этого вопроса. Мы вольны сами делать выбор. Поэтому примем следующее решение. Поскольку была достигнута договоренность, что  $S$  — функция состояния, то второе выражение (1.28), где справа от знака равенства стоят только параметры состояния, остается в силе при любых условиях, а первое выражение будет превращаться в неравенство. Если между системой, состоящей из идеального газа, и окружающей средой идет передача энергии путем механических взаимодействий при разных значениях давления системы и окружающей среды, то вместо (1.29) будет иметь место зависимость  $\delta Q \neq T dS$ . В отсутствие механического равновесия ни (1.29), ни (1.24) не оказываются верными. При выполнении работы в условиях механического равновесия изменяются параметры состояния, именуемые объемом и давлением. При передаче теплоты изменяется новая функция состояния  $S$  и температура. Изменение этой функции можно рассчитать по (1.28). В связи с тем, что с помощью функции  $S$  судят о величине теплового обмена. Карно назвал ее "Калориком". Название "энтропия" было дано ей позже. Последнее название предложил Клаузиус, который старался сохранить здесь созвучие со словами "энергия". В то же время слово "энтропия" в переводе с греческого ( $\Sigma\nu\tau\rho\omega\pi\upsilon$ ) означает — превращение, эволюция, развитие.

Теперь вместо (1.6) для идеального газа при передаче энергии в условиях механического равновесия можно записать:

$$T dS = dU + PdV. \quad (1.30)$$

В этом уравнении участвуют только параметры состояния системы либо их функции. Это крайне важное выражение мы будем именовать вслед за П.В.Эткинсом [32] *основным уравнением термодинамики*. Нужно помнить, что даже для условий механического равновесия его нельзя интегрировать до тех пор, пока не известна зависимость между  $T$  и  $S$  с одной стороны и  $P$  и  $V$  с другой. Это и понятно: пока не известна зависимость между  $T$  и  $S$ , нельзя определить  $Q$ ; пока не известна зависимость между  $P$  и  $V$ , нельзя определить  $W$ . А уравнение имеет энергетическую основу и пока неизвестно  $Q$  и  $W$ , нельзя определить энергетический баланс. Таким образом, уравнение (1.30) при неизвестных путях перехода имеет смысл только в дифференциальной форме.

Но если известен путь перехода, то тогда можно связать конечные изменения этих параметров. Действительно, представим, что система, состоящая из одного моля идеального газа, перешла из состояния  $A$  в состояние  $B$  изотермическим путем. В этом случае  $dU = 0$ ;  $TdS = PdV$ . Пользуясь уравнением (1.5), запишем  $TdS = RTdV/V$ , откуда  $\Delta S = R \ln(V_2/V_1)$ .

Констатируя здесь аналогию выражений (1.24) и (1.29), необходимо обратить внимание и на существенные их отличия, являющиеся следствием привлечения дополнительных условий при выводе.

1.  $\delta W/P$  характеризует изменение параметра состояния системы, называемого объемом. Давление  $P$  относится как к системе, так и к окружающей среде, поскольку только при этих условиях можно согласовать произведение параметров системы  $PdV$  с той энергией, которой обменивается система с окружающей средой механическим путем.  $\delta Q/T$  характеризует изменение функции состояния системы, именуемой энтропией, также при условии механического равновесия системы с окружающей средой. Температура  $T$  относится только к системе. О температуре окружающей среды мы вообще пока ничего не знаем.

2. В условиях механического равновесия отношение  $\delta W/P$  определяет дифференциал параметра состояния — объема — для любых веществ. Отношение  $\delta Q/T$ , в том виде, как это выведено здесь, определяет дифференциал функции состояния — энтропию — только для идеальных газов.

3. Выражение  $\int \delta Q/T = \Delta S$  выводится для идеальных газов из первого закона термодинамики. Выражение  $\int \delta W/P = \Delta V$  не следует из первого закона термодинамики, а лишь отражает то важное условие, что вычислять энергию, которой обменивается система и окружающая среда, мы умеем только при условии механического равновесия.

**Циклы.** Для того чтобы перенести полученные представления в дальнейшем за пределы идеальных газов, необходимо познакомиться с методом круговых процессов или циклов, который сводится к уже известному читателю интегрированию по замкнутому контуру. Завершение начатого процесса наступает тогда, когда система возвращается в исходную точку. В этом случае все параметры и функции состояния по определению приобретут прежние значения и, следовательно, приращение их окажется равным нулю. Цикл необходимо проводить таким образом, чтобы в окружающей среде возникали какие-то изменения, а общее энергетическое состояние среды осталось прежним.

“Просматривая литературу по термодинамике, легко убедиться, что во всех случаях, когда автор добивался ясных конечных результатов, он производил расчет по соответствующим круговым процессам” [19, с. 7].

Отметим, что обычно в курсах термодинамики анализу циклов предшествует формулировка второго закона термодинамики. Мы отойдем от этой традиции и не будем вводить никаких новых ограничений системе помимо того, что энергия должна сохраняться. В силе, поэтому, остается положение о том, что энергия может передаваться в любом направлении и что само направление передачи энергии выбирается по нашему усмотрению.

*Цикл из чередующихся изотермических и адиабатических процессов (цикл Карно).* Система — идеальный газ, заключенный в цилиндр, — совершает круговой процесс, изображенный на рис. 1.15. Ветви этого процесса следующие:

1. Из точки  $A$ , где система имеет параметры  $P$ ,  $V$ ,  $T$  и  $U$ , происходит изотермическое расширение до положения  $B$ . В процессе этого расширения вся теплота, полученная системой, расходуется на выполнение механической работы. Поскольку процесс изотермический, температура системы остается неизменной. Внутренняя энергия и энтальпия также не изменяются. Работу, которую выполнил газ, отражает площадь  $V_1ABV_2$ .

2. Из точки  $B$  дадим возможность системе расширяться адиабатически. Для этого отсоединим ее от теплоисточника и поместим в теплоизоляционную оболочку. Выполненная системой работа над окружающей средой равна площади  $V_2BCV_3$ . Температура системы понизилась до  $T_2$ .

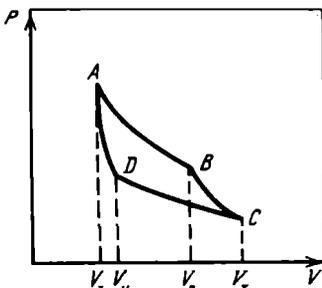


Рис. 1.15. Цикл Карно

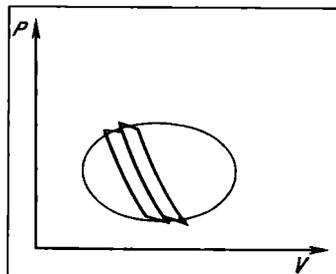


Рис. 1.16. Круговой процесс, как сумма микроциклов Карно

3. Снимем адиабатическую оболочку и начнем сжимать газ так, чтобы его температура не повышалась. В этом случае система будет отдавать теплоту окружающей среде, равную выполненной над ней работе. Так как температура системы остается постоянной, то ее внутренняя энергия сохранится на уровне  $U_2$ , т.е. останется такой, которой оказалась в конце адиабатического процесса. Величина работы, выполненной над системой, определится площадью  $V_4DCV_3$ .

4. Из точки  $D$  проведем адиабатическое сжатие так, чтобы система вернулась в свое первоначальное состояние. Это нетрудно сделать, так как точку  $D$  произвольно выбирают на изотерме в таком месте, чтобы, проведя из нее адиабатическое сжатие, можно было бы попасть в точку  $A$ . Общая работа, которая была выполнена системой в цикле, равна площади  $ABCD$ . Она вычисляется из разности площадей  $(V_1ABV_2 + V_2BCV_3) - (V_4DCV_3 + V_1ADV_4)$ . Подсчитать величину этой работы можно, наложив на соответствующие процессы следующие ограничения.

Процесс изотермического расширения должен проводиться в условиях механического равновесия. Только тогда мы вправе писать  $W_1 = RT \ln(V_2/V_1)$ . Следующий за ним процесс адиабатического расширения пока примем произвольным. Здесь работу можно рассчитать по разности температур:  $W_2 = C_V(T_2 - T_1)$  независимо от того, проходил ли процесс в условиях механического равновесия или нет. Изотермическое сжатие снова необходимо проводить в условиях механического равновесия. Тогда  $-W_3 = RT_2 \ln(V_4/V_3)$ . Проведение четвертого адиабатического процесса снова осуществим произвольно, поскольку работа здесь определяется только разностью температур  $W_4 = C_V(T_1 - T_2)$ . Очевидно, что  $W_2$  и  $W_1$  взаимно сокращаются. Тогда общая работа над окружающей средой, выполненная в течение цикла, определяется суммированием:

$$Q_1 - Q_2 = W_1 - W_3 = RT_1 \ln(V_2/V_1) + RT_2 \ln(V_4/V_3). \quad (1.31)$$

Провести дальнейшее преобразование этого уравнения представится возможным только после того, как будет введено ограничение, предусматривающее проведение адиабатического процесса в условиях механического равновесия. Действительно, для этих условий можно использовать уравнение (1.22). Адиабатический процесс в условиях механического равновесия описывается уравнением Пуассона. Значит  $P_1 V_1^\gamma = P_4 V_4^\gamma$  и  $P_2 V_2^\gamma = P_3 V_3^\gamma$ .

$$(P_1/P_2) (V_1^\gamma/V_2^\gamma) = (P_4/P_3) (V_4^\gamma/V_3^\gamma). \quad (1.32)$$

С другой стороны, мы знаем, что в изотермических процессах  $P_1 V_1 =$

$= P_2 V_2$  и  $P_3 V_3 = P_4 V_4$ . Откуда  $P_1/P_2 = V_2/V_1$  и  $P_4/P_3 = V_3/V_4$ . Подставив это в (1.32), находим  $V_1/V_2 = V_4/V_3$ . Все это позволяет уменьшить число переменных в уравнении (1.31) и привести его к следующему виду:

$$Q_1 - Q_2 = (T_1 - T_2) R \ln (V_2/V_1).$$

Если правую часть этого уравнения умножить и поделить на  $T_1$ , тогда получим

$$Q_1 - Q_2 = [(T_1 - T_2)/T_1] RT_1 \ln (V_2/V_1).$$

Но так как  $RT_1 \ln (V_2/V_1) = Q_1$ , то

$$(Q_1 - Q_2)/Q_1 = (T_1 - T_2)/T_1; \quad Q_2/Q_1 = T_2/T_1. \quad (1.33)$$

Отсюда уже легко получается искомое решение:

$$Q_1/T_1 = Q_2/T_2; \quad Q_1/T_1 - Q_2/T_2 = 0.$$

Это решение дает основание считать, что отношение  $\delta Q/T$  для системы, представляющей идеальный газ в процессе, осуществленном при механическом равновесии, отражает изменение нового свойства этого газа.

Проведем круговой процесс, изображенный на рис. 1.16. Если его разбить на бесконечное количество настолько малых циклов Карно, чтобы в каждом из них между изотермическими этапами температуру можно было бы считать неизменной, то для кругового процесса должна осуществляться следующая зависимость:

$$\oint \delta Q/T = 0.$$

Не мешает еще раз посмотреть вывод, чтобы убедиться, что он получен только для условий механического равновесия, а величина  $\delta Q/T$  относится только к системе.

Подведем некоторые итоги рассмотренного материала. В процессе изложения было выяснено следующее:

1. Для любых систем, обменивающихся энергией с окружающей средой, первый закон термодинамики налагает ограничение  $Q = \Delta U + W$ , или для случая бесконечно малого обмена энергией  $\delta Q = dU + \delta W$ .

2. Если обмен энергией осуществляется в условиях механического равновесия, то для любых реальных и идеальных однородных систем можно записать  $\delta Q = dU + PdV$ .

3. Применительно к идеальному газу обнаруживается функция состояния — энтропия, которая связана с признаками системы уравнением (1.30), именуемым основным уравнением термодинамики. Пока не указан путь перехода системы из одного состояния в другое, эта зависимость будет существовать только в дифференциальной форме. Однако, когда путь перехода указан, можно найти конечные приращения энтропии.

**Интенсивные и экстенсивные величины.** Обозначим объем произвольного количества идеального газа через  $V$ , так что  $V = \nu v$ , где  $v$  — объем одного моля. Для упрощения рассмотрим механически равновесный изотермический процесс. Тогда можно исключить изменение внутренней энергии. Заменяя  $P$  в уравнении (1.6) на его значение из уравнения (1.1), приходим к выражению, удобному для интегрирования:  $\delta Q = nRTdV/V$ .

Отсюда изменение энтропии будет равно:  $\int \delta Q/T = \Delta S = nR \ln (V_2/V_1)$ .

Учитывая, что  $V_2 = \nu v_2$  и  $V_1 = \nu v_1$ , находим:

$$\Delta S = n \boxed{R \ln \frac{v_2}{v_1}},$$

где  $\Delta S$  — изменение энтропии всего количества газа.

Рамкой отмечено изменение энтропии одного моля. Отсюда  $\Delta S = n\Delta s$ .

Таким образом, при расширении  $n$  молей газа от  $V_1$  до  $V_2$  изменение энтропии этого количества газа окажется в  $n$  раз больше изменения энтропии одного моля. Можно отметить, что в этом отношении энтропия представляет собой величину, аналогичную объему. Так же, как общий объем чистого вещества равен сумме мольных объемов, общая энтропия равна сумме мольных энтропий.

Величины, аналогичные объему, энтропии, длине, массе, подвергающиеся дроблению на части, каждая из которых является составной частью целого, называются экстенсивными.

В противоположность им существуют интенсивные величины, как-то: температура, давление, сила и пр., которые не поддаются дроблению по частям системы. Если тело имеет температуру  $100^\circ\text{C}$ , то каждая десятая часть этого тела также будет иметь температуру  $100^\circ\text{C}$ , а не  $10^\circ\text{C}$ . Интенсивные величины не зависят от количества вещества.

Значения энтропии выражаются в Дж/град. Это создает впечатление близости ее к теплоемкости. Тем более, что  $C_p$  (или  $C_V$ ) рассчитывают, как  $\delta Q/dT = C$ , а энтропия из условий  $\delta Q/T = dS$ . Нужно уяснить, что между этими величинами существуют глубокие различия. Теплоемкость относится к разряду признаков системы, близких к химическому составу. Она изменяется от состава к составу, в то время как энтропия изменяется от состояния к состоянию при постоянном составе. Чтобы лучше понять различие между энтропией и теплоемкостью, рассмотрим следующий пример.

По определению  $(\delta Q / \partial T)_V = C_V$ ,  $\delta Q/T = dS$ . Отсюда

$$\delta Q = C_V dT; \quad \delta Q = TdS. \quad (1.29)$$

Будут ли отличаться между собой  $\delta Q$ , если речь идет, допустим, о повышении температуры одноатомного идеального газа на  $1^\circ$ ? Если объем газа остается постоянным, то ответ должен быть отрицательным.

Действительно, воспользовавшись выражением (1.28) при условии, что объем остается постоянным, имеем  $\delta Q = TdS = TC_V (dT/T) = C_V dT$ .

Пользуясь значениями теплоемкости как коэффициентом, можно подсчитать, какое количество энергии должен получить газ, чтобы его температура повысилась на  $\Delta T$ . Так, для одного моля одноатомного идеального газа повышение температуры на  $1^\circ$  требует 12,471 Дж энергии. По уравнению (1.8)  $Q = C_V dT = C_V [(T+1) - T] = C_V$ .

Так как  $C_V = 3/2 R$ , то  $Q = 3/2 \cdot 8,314 = 12,471$  Дж/моль  $\cdot$  К. Количество тепла, необходимое для повышения температуры идеального газа на  $1^\circ\text{C}$  не зависит от того, от какой температуры это повышение производится. Это количество тепла всегда пропорционально теплоемкости. Очевидно, теплоемкость здесь выступает как коэффициент пропорциональности. Энтропия же изменяется с поступлением тепла в систему. Причем, при одном и том же количестве поступившего тепла изменение энтропии будет разным и зависит от области температур. Изменение энтропии при изменении температуры газа подсчитывается по уравнению (1.28). При постоянном объеме это уравнение становится более компактным:  $\Delta s = C_V \ln T_2/T_1$ . Очевидно, для определения того, насколько изменилась энтропия, недостаточно знать приращение температуры. Необходимо располагать абсолютными значениями температур. Допустим, температура изменилась с 298,15 К до 299,15 К (т.е. на  $1^\circ$ ). Тогда  $\Delta s = 12,471 \cdot \ln(299,15/298,15) = 4,174 \cdot 10^{-2}$  Дж/моль  $\cdot$  К. Размерность такая же, как и у теплоемкости, поскольку под знаком логарифма безразмерная величина.

Помимо температуры при постоянном объеме система будет изменять свое давление. Величину  $\Delta P$  легко посчитать по уравнению Клапейрона–Менделеева:  $\Delta P = (R/V) \cdot x(T_2 - T_1) = 8,20575 \cdot 10^{-2} / 24,465 = 3,4 \cdot 10^{-3}$  атм.

Итак, при получении одним молем идеального газа, находящемся при постоянном объеме, теплоты в количестве 12,471 Дж, теплоемкость этого газа останется неизменной, температура повысится на  $1^\circ$ , давление возрастет на  $3,4 \cdot 10^{-3}$  атм и энтропия увеличится на  $4,174 \cdot 10^{-2}$  Дж/моль  $\cdot$  К. Однако в случае, если одноатомный газ превращается в двухатомный, то теплоемкость его уже изменится от  $3/2 R$  до  $5/2 R$ . Вот почему мы говорим, что

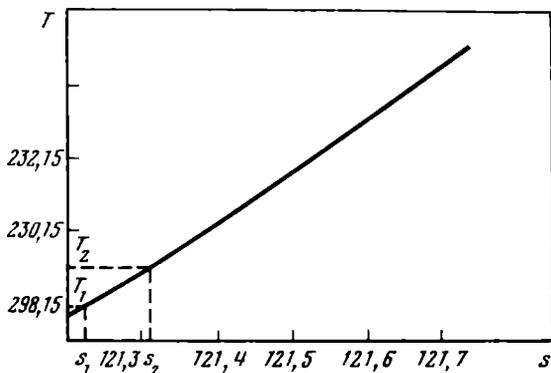


Рис. 1.17. Зависимость изменения энтропии и температуры в изохорическом процессе у идеальных газов

теплоемкость относится к числу признаков, которые изменяются при изменении состава системы.

Не имея возможности непосредственно интегрировать выражение (1.29), графически можно изобразить площадью количество теплоты, которое получает система, аналогично тому, как это делалось для работы. Для этого пользуются координатами  $T - s$ . Площадь, заключенная под кривой, функционально связывающей энтропию и температуру, дает величину энергии, полученной системой в процессе теплообмена. Функциональная зависимость энтропии и температуры следует из (1.28) при  $V = \text{const}$ . Неопределенный интеграл в этом случае дает решение  $s = C_V \ln T + \text{const}$ . Очевидно, кривая, располагающаяся в координатах  $T - s$ , описывается уравнением

$$T = e^{k \frac{s}{C_V}}$$

где  $k$  — коэффициент (рис. 1.17). Деление этой площади на  $\Delta T$  для идеальных газов всегда дает постоянную величину —  $C_V$ .

К.А.Путилов отмечал: "...Как известно, есть немало величин, имеющих одинаковую размерность, но весьма разный физический смысл. Если, например, скорость равномерно движущегося поезда разделить на время движения, то получится величина, имеющая размерность ускорения, но не являющаяся ускорением. Другой пример: энтропия имеет размерность теплоемкости, но не является теплоемкостью" [22, с. 13]. К.А.Путилов также обратил внимание на то, что нельзя отождествлять энтропию феноменологическую и вероятностную. Есть условия, при которых эти понятия приводят к разным выводам. По этому же поводу П.Шамбадаль писал следующее: "Энтропия есть физическое свойство тел, хотя ее физический смысл и может показаться неясным, тогда как математическая вероятность есть чисто математическое понятие" [27, с. 180].

Что нового добавляет функция, именуемая энтропией? На данном этапе объяснить это трудно. Но в свое время неочевидно было, что даст функция, именуемая энтальпией. Для изобарических условий было получено выражение (1.13), согласно которому тепловой эффект реакции не зависит от пути перехода. Это известный закон Гесса — основной закон термохимии. Он был открыт раньше, чем обнаружено то, что при постоянном давлении  $\delta Q = dH$ . Именно поэтому энтальпия воспринимается легче, чем энтропия,

хотя и ту и другую величину нельзя измерить непосредственно прибором. Как увидим далее, энтропия — весьма важная функция, с помощью которой определяется направление самопроизвольных процессов. А это как раз то, что мы стремимся узнать: в каком направлении самопроизвольно будет протекать реакция.

## Глава 4

### ВТОРОЙ, ТРЕТИЙ И НУЛЕВОЙ ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

**Второй закон.** Каждый, вероятно, не раз наблюдал, что события, происходящие вокруг нас, однонаправленные. Камень может скатиться с горы, но самопроизвольно на нее не поднимется. Вода водопада только падает. При определенном стечении обстоятельств тарелка может разбиться, но тому чтобы она собралась из осколков, никакое стечение обстоятельств не поможет. Металлический натрий, брошенный в воду, бурно реагирует с ней, образуя щелочной раствор и выделяя газообразный водород. Заметить обратное, когда из щелочного раствора будет выкристаллизовываться металлический натрий — невозможно. Аналогичным образом ведет себя железо, хотя и не так бурно, как натрий: в воде оно постепенно переходит в гидроксид. Обратная картина — выпадение металлического железа из водных растворов оказывается невероятной. Тем более невероятно выпадение и существование в водных растворах выкристаллизовавшегося металлического марганца, несмотря на утверждения некоторых геологов [30].

Вот эта однонаправленность процессов наводит на мысль, что «где-то должен существовать принцип вроде “из елки можно сделать палку, а из палки не сделаешь елку”, в связи с чем наш мир постоянно меняет свой характер с “елочного на палочный”, — и эта необратимость взаимодействия должна быть причиной необратимости всех явлений нашей жизни» [26, с. 115].

Все происходящие события обусловлены энергетическими перераспределениями. Это значит, что любые процессы (в данном случае самопроизвольные) сопровождаются изменением параметров и функций состояния. Но так как изменение указанных величин поддается либо измерению, либо вычислению, то для полноты количественной картины нам не хватает самого принципа. Имея такой принцип и зная методы расчета функций состояния, мы будем обладать очень важным обобщением.

Принцип необратимости как раз и составляет суть второго закона термодинамики. Поскольку второй закон всеобъемлющ, как и закон сохранения энергии, его можно формулировать по-разному.

Мы остановимся на следующей формулировке Томсона:

*“Не существует такого термодинамического периодического изменения состояния, единственный результат которого состоял бы в том, что отнятое у теплосборника количество тепла полностью переходило в работу”* [11, с. 109].

Согласно первому закону, при использовании в качестве системы любого вещества, в завершеном цикле должно иметь место равенство  $Q = W$ .

Это равенство следует из (1.3), поскольку для любого завершеного цикла все параметры и функции состояния приобретают прежние значения и в частности для такого цикла, как утверждает первый закон термодинамики

$$\oint dU = 0.$$

(1.4)

Согласно второму закону термодинамики, в завершённом цикле над любым веществом

$$Q_1 > W. \quad (1.34)$$

Здесь  $Q_1$  — полученное системой количество теплоты от теплового резервуара на всех возможных этапах цикла, а  $W$  — выполненная системой за завершённый цикл работа. Второй закон не должен исключать действие первого закона. Поэтому запись (1.34) нужно согласовать с сохранением энергии. Выполнение такого согласования приводит к следующей записи второго закона

$$Q_1 = W + Q_2,$$

где  $Q_2$  — количество теплоты, отданной системой в окружающую среду в завершённом цикле.

Согласование формулировки второго закона с первым законом существенным образом изменяет представления о системе и окружающей среде. Действительно, по приведенной записи тепловой резервуар на протяжении цикла поставляет системе количество теплоты  $Q_1$ . Если этот же резервуар примет назад количество теплоты  $Q_2$ , то фактически можно будет утверждать, что единственный тепловой резервуар выдал системе теплоту  $(Q_1 - Q_2) = Q$ , которая вся превратится в работу. Но этим нарушается принцип (1.34), определяющий суть второго закона термодинамики. Для того чтобы такого нарушения не было, окружающая среда должна располагать как минимум двумя отличающимися между собой тепловыми резервуарами, один из которых снабжает систему теплотой, а второй отнимает у системы теплоту на протяжении цикла. Первый тепловой резервуар мы будем именовать теплоисточником, а второй — холодильником. Различие теплоисточника и холодильника определяется тем, что каждый из них указывает на разное направление теплопередачи. Очевидно, разница между первым и вторым законами заключается в следующем: первый закон заботится только о сохранении энергии, в то время как второй закон, не отрицая сохранения энергии, предписывает направление передачи теплоты. Что значит говорить о направлении? Это значит утверждать, что, по крайней мере, в одном из двух случаев суть теплообмена заключается в передаче энергии системе без вмешательства каких-либо посторонних сил. В другом случае теплообмен определяет самопроизвольную передачу энергии в сторону окружающей среды. Разность этих самопроизвольных теплообменов даст величину работы, выполненной системой в цикле. Это явление самопроизвольности и предстоит использовать для того, чтобы найти критерии, при помощи которых можно было бы руководствоваться в прогнозе направления передачи энергии.

Вернемся еще раз к записи второго закона

$$Q_1 - Q_2 = W,$$

где  $Q_1$  — теплота, полученная от теплоисточника, а  $Q_2$  — теплота, переданная холодильнику на протяжении цикла. Разделим все на  $Q_1$ . Тогда  $1 - Q_2/Q_1 = W/Q_1$ . Справа от знака равенства в числителе — выполненная работа при завершении системой циклического процесса; в знаменателе — полученная на протяжении завершённого цикла теплота. Отношение  $W/Q_1 = \eta$  именуется коэффициентом полезного действия. Если теперь утверждать, что для любой циклически работающей машины коэффициент полезного действия меньше единицы — то это тоже можно рассматривать как постулат, выражающий суть второго закона, поскольку при  $\eta = 1$ ,  $W = Q$ , что противоречит (1.34).

Итак, постулат не дает информации о степени работоспособности системы. Он только утверждает, что  $\eta < 1$ . Необходимо найти способ превращения этого качественного утверждения в количественное. Для этого проведем следующий анализ. Соединим два тепловых резервуара — теплоисточник и холодильник — теплопроводящим прутком. Этот прут будет символизировать систему. От теплоисточника система получает теплоту  $Q_1$ , и всю ее отдает холодильнику. Тогда  $\eta = 0$ . Мы не нарушаем постулат, называемый вторым законом, поскольку утверждение  $\eta = 0$  не противоречит утверждению  $\eta < 1$ . Сохраняется и первый закон термодинамики. Действительно, второй закон утверждает, что не вся теплота должна переходить в работу в циклическом процессе, но ничего не сказано о том, что в этом процессе теплота не может быть передана холодильнику без выполнения работы. К сожалению, этот, один из крайних случаев, не использует всех возможностей, заложенных во втором законе. Здесь исключается само понятие работы и остается только первый закон — сохранение энергии.

Второй крайний случай будет учитывать особенности, при которых машина выполнит максимально возможную работу. Между этими крайними случаями существует бесконечное множество циклических процессов, у которых величина работы будет изменяться от нуля до максимально возможной. Они не представляют интереса из-за своей неконкретности. А вот случай максимально возможной работы из-за своей единственности очень важен. Для этого случая отношение  $W/Q_1 = \eta$  у любых реальных систем, циклически работающих между одними и теми же теплоисточником и холодильником, будет иметь единственное, отличное от нуля значение. Действительно, если бы коэффициенты полезного действия двух машин, каждая из которых работает в условиях максимального выполнения работы, оказались бы разными, то это значило бы следующее.

Для первой машины  $1 - Q_2/Q_1 = W/Q_1$ , а для второй  $1 - Q_2'/Q_1 = W'/Q_1$ . Допустим при этом, что  $W > W'$ . Тогда  $Q_1 - Q_2 > Q_1 - Q_2'$ ;  $Q_2 < Q_2'$ . Машины, взяв одинаковое количество тепла у теплоисточника, отдали бы разное количество тепла холодильнику. В таком случае можно исключить первый теплоисточник и считать, что две машины пользуются одним теплоисточником и выполняют работу  $Q_2' - Q_2 = W$ , что нарушит второй закон. Можно проанализировать и другие возможные варианты. Но все они, в итоге, будут исключать один из теплоисточников. Чтобы второй закон не нарушался, для любых машин с разным рабочим веществом при максимально возможной работе в цикле  $W/Q_1$  должно иметь одно и то же значение, если у всех у них цикл совершается между одним и тем же нагревателем и холодильником. Это наводит на мысль, что нагреватель, отдающий теплоту  $Q_1$ , и холодильник, принимающий теплоту  $Q_2$ , обладают какими-то особыми функциями состояния  $f(q_1)$  и  $f(q_2)$ , которые и обеспечивают постоянство отношения  $Q_2/Q_1$  для совершенно разных систем, работающих в цикле.

Назовем эти функции тепловыми. Не располагая их значениями и не имея представления о их виде, можно все же утверждать, что должна существовать следующая зависимость:

$$Q_2/Q_1 = f(q_2)/f(q_1),$$

где  $f(q_2)$  — тепловая функция холодильника, отражающая его свойства, а  $f(q_1)$  — аналогичная тепловая функция нагревателя. Это очевидно, поскольку максимальный коэффициент полезного действия у всех машин, работающих между одним и тем же нагревателем и холодильником, один и тот же, а он связан с отношением теплот:  $\eta_{\max} = 1 - Q_2/Q_1$ .

Пользуясь предполагаемыми функциями нагревателя и холодильника это же выражение можно записать в следующем виде:

$$\eta_{\max} = 1 - f(q_2)/f(q_1).$$

Теперь воспользуемся тем, что в качестве системы разрешается выбрать любое вещество. Ведь отношение  $Q_2/Q_1$  при выполнении системой максимальной работы не зависит от свойств вещества, представляющего систему. Выберем в качестве вещества работающей системы идеальный газ, а рабочим циклом будет цикл Карно. Тогда для максимального коэффициента полезного действия согласно (1.33) окажется справедливой следующая запись:

$$\eta_{\max} = 1 - T_2/T_1,$$

где  $T_2$  — температура идеального газа на стадии передачи теплоты холодильнику, а  $T_1$  — температура идеального газа на стадии получения теплоты от нагревателя. Так как  $\eta_{\max}$  для всех веществ, работающих между одним и тем же холодильником и нагревателем, один и тот же, то можно утверждать, что отношение тепловых функций нагревателя и холодильника однозначно сопоставляется с отношением температур идеального газа. А это значит

$$f(q_2)/f(q_1) = nT_2/nT_1. \quad (1.35)$$

Из этого, конечно, не следует, что

$$f(q) = T. \quad (1.36)$$

Действительно, из того, что  $25/5 = 125/25$  вовсе не вытекает равенство  $25 = 125$ .

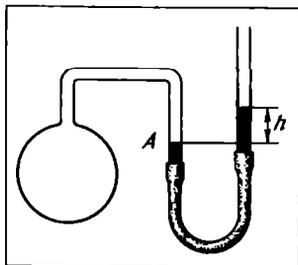
Не существует никаких методов, позволяющих от (1.35) перейти к (1.36). Выражение (1.36) можно только постулировать. Такое постулирование будет касаться, как понятно, самих основ науки, поскольку речь идет об определении одного из важных свойств реальных веществ, именуемого температурой. Опираясь этим свойством, например, мы ввели понятие теплоемкости, которое использовалось при анализе следствий первого закона термодинамики. Это свойство — температура — отличает холодильник от нагревателя. Понятие температуры, как видим, лежит в основе второго закона термодинамики. Оказывается, все обсуждения термодинамики невозможно вести без представлений о температуре. Чтобы перейти от (1.35) к утверждению (1.36) необходим еще какой-то постулат. Вспомнили об этом слишком поздно: измерение температуры казалось само собой разумеющимся. Однако в точных науках аргументы типа "само собой разумеющееся" или "не вызывает сомнения" — не работают. Обоснованием здесь служит либо математический вывод, либо постулат. Вывода сделать нельзя, а необходимость нового постулата стала очевидной уже после того, как первый и второй законы были сформулированы. Но так как свойство, именуемое температурой, должно предварять обсуждение названных законов, новый постулат получил необычное наименование: нулевой закон термодинамики. Его формулировка взята из работы А. Зоммерфельда:

"Существует функция состояния — температура. Равенство температур во всех точках есть условие теплового равновесия двух систем или двух частей одной и той же системы" [8, с. 11].

**Температура.** Нулевой закон термодинамики открывает путь к превращению температуры — величины, характеризующей состояние идеального газа — в параметр состояния любой реальной системы. Практически это

осуществляется при помощи термоскопа. Прибор, именуемый термоскопом (рис. 1.18), заполнен каким-нибудь газом (обычно водородом). Реальный газ при давлениях примерно в 1 атм и температурах, близких к природным, ведет себя как идеальный. Поместим термоскоп в теплоисточник, имеющий тепловую функцию  $f(q_1)$  и подождем, пока установится тепловое равновесие. Заметим превышение ( $h_1$ ) столбика ртути над условной риской  $A$ , фиксирующей постоянство объема газа в термо-

Рис. 1.18. Термоскоп



скопе. Затем поместим этот же прибор в теплоисточник с тепловой функцией  $f(q_2)$ . Снова выставим высоту столбика ртути ( $h_2$ ) так, чтобы объем газа не вышел за риску  $A$ . Если бы теплоисточники использовались как нагреватель и холодильник, а газ термоскопа как рабочий газ цикла, то должно было бы существовать соотношение для максимально возможной работы:

$$f(q_2)/f(q_1) = T_2/T_1.$$

В то же время, согласно нулевому закону термодинамики,  $f(q_1) = T_1$  и  $f(q_2) = T_2$ . В соответствии с уравнением Клапейрона–Менделеева для идеального газа  $T_1 = P_1 V/R$ ,  $T_2 = P_2 V/R$ . Поэтому  $f(q_2)/f(q_1) = P_2/P_1$ . Самое же давление определяется по длине столбика ртути:  $P = mg/\pi r^2$ , где  $m$  — масса ртути над риской  $A$ ,  $g$  — ускорение свободного падения;  $\pi r^2$  — площадь сечения трубки, заполненной ртутью; массу ртути можно выразить как произведение ее плотности на объем:  $m = \rho h \pi r^2$ . Таким образом,  $P = \rho g h$ . Тогда  $f(q_2)/f(q_1) = T_2/T_1 = h_2/h_1$ .

Если взять в качестве первого теплоисточника кипящую воду при давлении, равном одной атмосфере, а в качестве второго — смесь воды со льдом, тогда экспериментально измеренное отношение высот ртути в трубке даст величину

$$h_2/h_1 = 0,73201 = f(q_2)/f(q_1).$$

Разделим расстояние между  $h_2$  и  $h_1$  на сто частей, т.е. примем, что  $h_1 - h_2 = 100$ . В результате совместного решения этих двух уравнений находим:  $f(q_1) = 373,15$ ;  $f(q_2) = 273,15$ .

Полученная шкала температур представляет шкалу Кельвина. Сами численные значения измеряются в кельвинах. Вот почему в термодинамике предпочтительно пользоваться кельвинами: функция состояния  $f(q)$  любого тела определяется с помощью параметра идеального газа  $T$ .

Поскольку для идеального газа существует точка абсолютного нуля, то оказалось, что для установления шкалы температур необходима всего еще одна точка. За эту точку выбрана тройная точка воды. В соответствии

с этим в 1967 г. на XIII Генеральной конференции по мерам и весам было принято следующее решение:

"1 кельвин составляет  $1/273,16$  часть термодинамической температуры тройной точки воды" [11, с. 101].

Возвращаясь к уравнению (1.35), можно утверждать, что свойство теплоисточника, определяющее максимальный коэффициент полезного действия, может быть численно выражено температурой идеального газа при условии теплового равновесия между теплоисточником и рабочим газом.

В том, что при максимальном коэффициенте полезного действия нагреватель и рабочее вещество находятся в тепловом равновесии, можно легко убедиться следующим образом. Если температура нагревателя выше, чем у рабочего вещества, то рассматривая рабочее вещество как холодильник, между ним и нагревателем можно провести еще цикл и получить дополнительную работу. В таком случае работа, совершаемая рабочим веществом, не будет максимальной. Если же рабочее вещество будет иметь температуру выше, чем температура нагревателя, то по завершении цикла рабочее вещество выполнит большую работу, чем позволяет максимальный коэффициент полезного действия. Аналогичный анализ можно сделать для контакта рабочего вещества — холодильник. Общий вывод следующий: максимальный коэффициент полезного действия циклически работающей машины отвечает условиям теплового равновесия на соответствующих этапах при контакте с теплоисточниками.

Итак, две машины — одна из реального вещества, а другая из идеального газа, работая между одним и тем же нагревателем и холодильником, будут иметь один и тот же максимальный коэффициент полезного действия. Из этого следует, что у обеих машин по завершении цикла  $\Sigma Q/T = 0$ . Но у идеального газа, как было уже выяснено,  $\delta Q/T = dS$ . Следовательно, эта же функция состояния может быть определена и для любого реального вещества. Поэтому для любого реального вещества, работающего в условиях механического и теплового равновесия, можно записать

$$TdS = dU + PdV. \quad (1.30)$$

Для реальных веществ  $\delta Q = TdS$  следует из сравнения работ в циклическом процессе идеальной газовой машины с машиной, представленной реальным веществом при условии, что максимальный коэффициент полезного действия у них один и тот же. Этот вывод следует из ограничений, налагаемых вторым законом термодинамики. Измерив идеальным газовым термометром температуру системы в момент получения ею теплоты от теплоисточника, можно найти изменение энтропии системы:  $\delta Q_1/T_1 = dS_{\text{сист}}$ . Если температуры теплоисточника и системы оказались одинаковыми, значит система настроена на выполнение максимальной работы. В этом случае  $dS_{\text{окр.ср}} + dS_{\text{сист}} = 0$ . Если температура системы оказалась ниже, чем температура нагревателя, то  $dS_{\text{окр.ср}} + dS_{\text{сист}} > 0$ . Количество теплоты, которое отдает теплоисточник, уменьшает энтропию теплоисточника, а получение этого же количества теплоты системой увеличивает ее энтропию. Так как  $T_{\text{сист}} < T_{\text{окр.ср}}$ , то

$$|\delta Q_1/T_{\text{окр.ср}}| < |\delta Q_1/T_{\text{сист}}|$$

и  $-\delta Q_1/T_{\text{окр.ср}} + \delta Q_1/T_{\text{сист}} > 0$ .

**Энтропия — критерий направленности процесса.** Необходимым условием приведенного выше анализа является следующее: теплота, уходящая из окружающей среды, вся должна быть получена системой. Если окружающая среда в процессе передачи теплоты получит откуда-то энергию

со стороны, изменение ее энтропии не будет определяться отношением  $Q/T$ , где  $Q$  — количество тепла, полученного системой. Аналогичным образом система не может тратить свою энергию никуда, кроме как в окружающую среду, изолированную от всего остального мира. Этот сложный комплекс "реакционная система + окружающая среда" представляет собой одну изолированную термодинамическую систему. Исходя из этого, можно дать следующую формулировку второго закона термодинамики.

"Для любого процесса, происходящего в изолированной системе, энтропия конечного состояния никогда не может быть меньше энтропии начального состояния" [28, с. 52].

Возможность вывода энтропии через другие параметры состояния (по крайней мере для идеальных газов) без привлечения второго закона термодинамики послужила высказыванию неверных суждений, согласно которым второй закон термодинамики не отделим от первого или является его частным случаем. Нечеткость в разделении законов связана с преждевременным введением представлений об обратимости процессов. Для того чтобы избежать этого, мы проводили анализ, основываясь только на условиях механического равновесия. Такой анализ позволил прийти к уравнению (1.27). Далее на с. 35 следовала фраза: "... Поскольку была достигнута договоренность, что  $S$  — функция состояния..." и т.д.. "Достигнута договоренность" — это и не постулат, и не доказательство. Ведь если условие механического равновесия отсутствует, то вместо (1.27) возникает неравенство

$$\frac{\delta Q}{T} \neq C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}.$$

Иными словами, если основываться только на законе сохранения энергии, то никакого вывода о существовании энтропии как функции состояния даже идеального газа сделать нельзя. Поэтому иногда формулировку второго закона начинают с фразы: "Существует функция состояния — энтропия". Далее следует определение о возрастании энтропии, аналогичное приводимому Э. Ферми. Таким образом, узаконивается то, что нельзя корректно доказать существование функции состояния — энтропии. Эту функцию необходимо постулировать. *Использование энтропии в качестве критерия направленности процесса — совершенно новый постулат, на существование которого первый закон даже не намекает.*

Для того чтобы использовать второй закон не только в очевидном процессе теплопередачи, но и при исследовании направления химических реакций, лучше всего исходить из формулировки, включающей понятие энтропии. Но прежде, чем это делать, необходимо еще раз напомнить, что прежние представления о системе должны быть изменены.

В качестве системы до сих пор принималось либо однородное вещество, либо идеальный газ. Система отделена была от окружающей среды физической или мысленной оболочкой, через которую осуществлялся обмен энергией. Направление такого обмена мы задавали произвольно, по своему усмотрению. Второй закон термодинамики ограничивает этот произвол. Он предписывает возможность передачи энергии в изолированной системе только в том направлении, которое будет приводить к общему увеличению энтропии. Поэтому для анализа самопроизвольности реальных процессов теперь систему необходимо представлять состоящей как минимум из двух объектов: того, который отдает энергию, и того, который ее принимает.

Так как рассчитывать изменение энтропии мы можем пока только для идеальных газов, в качестве одного из объектов примем цилиндр

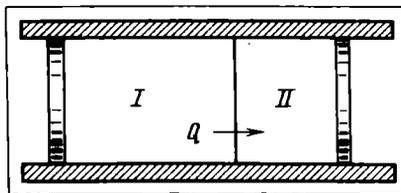


Рис. 1.19. Модель, поясняющая самопроизвольную передачу теплоты

с заключенным в него идеальным газом. Вторым объектом будет окружающее пространство. Необходимо иметь гарантии, что окружающее пространство может обмениваться энергией только с самим объектом. В противном случае изменение энтропии этого пространства будет контролироваться не только обменом энергией с выбранным объектом. Поэтому часть пространства, представляющего собой тепловой резервуар, должна быть изолирована от окружающего мира и находиться в контакте только с изучаемым объектом. Таким образом, цилиндр с идеальным газом и пространство, которое его окружает — все это вместе взятое будет представлять "изолированную систему". Согласно постулату, в такой системе самопроизвольный переход энергии от одной ее части к другой осуществится только в том направлении, которое приведет к общему увеличению энтропии. В дальнейшем нам удобнее будет придерживаться старых наименований, сохранив название "система" за непосредственным объектом наблюдения. Но при этом всегда необходимо иметь в виду, что окружающая среда на каком-то удалении от объекта исследований изолирована от всего остального мира. Учитываться изменение энтропии будет как по отношению объекта исследований (собственно системы), так и по отношению пространства, его окружающего. За этим изолированным от внешнего мира пространством мы сохраним наименование "окружающей среды". Объект исследований будет представлять собой закрытую систему по отношению к оговоренной выше окружающей среде. В дальнейшем "закрытая система" будет пониматься в этом смысле.

Для более углубленного выяснения постановки задачи рассмотрим процесс, возникающий на контакте двух подсистем. Чтобы можно было воспользоваться знакомым уже расчетным аппаратом, будем считать, что каждая подсистема представлена одним моле одного и того же идеального газа. Каждая подсистема заключена в часть цилиндра и контактирует друг с другом через жесткую диатермическую перегородку, как это видно из рис. 1.19. С наружной стороны каждая подсистема изолирована от всего остального пространства. Таким образом, созданы условия для механического равновесия между подсистемами. Будем считать, что одна подсистема имеет температуру  $T_1$ , а вторая  $T_2$ .

Зададимся вопросом: каковы должны быть температуры  $T^I$  и  $T^{II}$ , чтобы теплота самопроизвольно передавалась из части I в часть II? Здравый смысл может подсказать нам неверный ответ. Казалось бы, теплота должна передаваться из той части системы, энергия которой больше. Но энергия, как экстенсивная величина, зависит от размеров системы. Количество энергии в системе определяется не только температурой, но и ее величиной. Система, будучи достаточно большой, может обладать большим запасом энергии и низкой температурой. («"Здравый смысл" является продуктом человеческого разума, и совсем не обязательно Мать-природа должна быть устроена именно так, как о ней думают люди») [20, с. 16].

Правильный подход к решению вопроса дает второй закон термодинамики. Так как изменение энтропии системы при совершении ею механически равновесного процесса связано с теплотой зависимостью  $dS = \delta Q/T$ ,

то для первой части это изменение будет иметь отрицательный знак, а для второй — положительный, по заданному нами условию. Согласно второму закону термодинамики, самопроизвольность процесса тогда определится неравенством

$$-dS' + dS'' > 0. \quad (1.37)$$

Из (1.30) и (1.8) для изохорического механически равновесного процесса

$$dS = C_V dT/T. \quad (1.38)$$

Применяя это к (1.33), находим

$$C_V \int_{T'_H}^{T''_K} dT/T > C_V \int_{T'_H}^{T'_K} dT/T, \quad T''_K/T''_H > T'_K/T'_H. \quad (1.39)$$

Индексами  $n$  и  $k$  обозначены температуры соответственно в начале и в конце процесса. Уравнение (1.39) — конечный этап, которого можно достигнуть, используя второй закон термодинамики. Отношения конечных температур к начальным остаются произвольными. Это значит, что  $T''_K$  и  $T'_K$  неопределенны и второй закон термодинамики не дает путей к их определению. Нужен еще какой-то постулат, который конкретизировал бы значения конечных температур при наступлении состояния равновесия. Такой постулат известен. Это нулевой закон термодинамики. Согласно ему при достижении термического равновесия  $T''_K = T'_K$ . Применяв это к (1.39), получаем  $T''_H > T'_H$ . Энтропия системы при передаче теплоты из  $I$  в  $II$  будет увеличиваться тогда, когда начальная температура в  $I$  будет выше начальной температуры в  $II$ , что является необходимым условием самопроизвольности процесса. Если же обе подсистемы, представляющие собой одну изолированную систему, не отличались вначале своими температурами, то неравенство (1.39) превращается в равенство  $T''_K/T''_H = T'_K/T'_H$ . В общем виде, учитывающем как направление процесса, так и условия равновесия, математическая запись второго закона термодинамики будет выглядеть следующим образом

$$(\Delta S)_{U,V} \geq 0. \quad (1.40)$$

Индекс  $U$  показывает постоянство внутренней энергии комплекса тепловой резервуар + собственно система. Для того чтобы этот комплекс был лишен возможности обмениваться энергией с внешней средой путем механических взаимодействий, поставлен также индекс  $V$ .

Д.В. Гиббс — основоположник химической термодинамики — сформулировал принцип энтропии следующим образом:

“Для равновесия любой и з о л и р о в а н н о й (разрядка наша. — М.С.) системы необходимо и достаточно, чтобы при всех возможных изменениях состояния системы, не влияющих на ее энергию, вариация энтропии исчезла или была отрицательной  $(\delta S)_\epsilon \leq 0$ ” [4, с. 96].

Что значит отрицательная вариация энтропии? Обозначает это следующее. Если изолированная система приведена в состояние равновесия, то энтропия максимальна. Всякое удаление ее из этого состояния сопровождается уменьшением энтропии. Разница между неравновесным и равновесным состоянием дает отрицательную вариацию.

Из примера о теплопередаче между двумя подсистемами должно быть ясно, что указание на изолированность системы обязательно. К сожалению, иногда геологами допускаются небрежности в формулировках этого закона, что приводит к неверным интерпретациям природных процессов.

Допустим, что две подсистемы, составляющие одну изолированную систему, находятся в механическом и термическом равновесии. Не нарушая этого равновесия, передадим из первой подсистемы во вторую исчезающе малое количество теплоты. Изменение энтропии в заданных условиях каждой из подсистем определится следующим образом

$$-dS_1 = -\delta Q/T; \quad dS_2 = \delta Q/T. \quad (1.41)$$

При сохранении термического равновесия с учетом нулевого закона термодинамики, температуры у подсистем если и будут изменяться, то одинаковым образом, так что всегда  $T_1 = T_2 = T$ . Согласно первому закону термодинамики количество теплоты, переданное из первой подсистемы, должно быть равно количеству теплоты, полученному второй подсистемой. Складывая левые и правые части уравнений (1.41) с учетом указанных оговорок, получаем  $-dS_1 + dS_2 = 0$  или в интегральной форме  $\Delta S_1 = -\Delta S_2$ .

При передаче энергии в условиях механического и термического равновесия в однородных системах, в которых не протекают химические реакции, изменения энтропии не происходит. Это заключение является чрезвычайно важным, поскольку позволяет анализировать изменение энтропии окружающей среды, используя модель термически равновесного этой среде процесса, но протекающего в системе.

**Изменение энтропии при механических перемещениях.** Анализируя изменение энтропии при обмене энергией между системой и окружающей средой, мы вынуждены были сохранять условия механического равновесия, поскольку, как это явствует из предыдущей главы, именно с использованием этого условия удается легко и просто обосновать энтропию как новую функцию состояния. Но так как энтропия, согласно второму закону термодинамики, является универсальным показателем самопроизвольности процесса, неравновесность механических взаимодействий между системой и окружающей средой должна также отражаться на ее изменении. Рассмотрим, как протекают изменения энтропии без вмешательства актов теплопередачи. Процесс, пригодный для такого анализа, называется адиабатическим.

Равновесное в механическом отношении расширение или сжатие идеального газа в адиабатических процессах описывается уравнением Пуассона (1.22). На рис. 1.20 этому уравнению соответствует линия  $AB$ . Любые наперед задуманные неравновесные расширения, заканчивающиеся на той же изохоре  $B''B'$ , можно разбить на две категории. У одной категории окончание процесса будет фиксироваться ниже точки  $B$ , а у другой завершение наступит в области ординат, лежащих выше точки  $B$ . Согласно второму закону термодинамики, самопроизвольными окажутся те процессы, при выполнении которых энтропия будет увеличиваться. Для любых вариантов изменение энтропии можно определить по уравнению (1.28).

$$\Delta S = C_V \ln(T_B/T_A) + R \ln(V_B/V_A). \quad (1.42)$$

Подстрочные индексы показывают состояние параметров в начале и конце процесса. Для механически равновесного адиабатического расширения функциональная зависимость давления и объема задана уравнением Пуассона (1.22). Сделаем замену в этом уравнении, выразив  $P$  через  $T$ , для чего воспользуемся уравнением Клапейрона—Менделеева (1.5) :

$$(RT_1/V_1)V_1^\gamma = (RT_2/V_2)V_2^\gamma; \quad T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}; \\ (T_1/T_2)^{C_V} = (V_2/V_1)^R; \quad C_V \ln(T_2/T_1) = -R \ln(V_2/V_1).$$

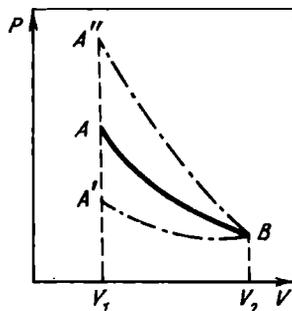
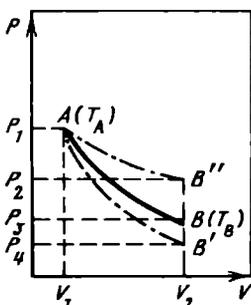


Рис. 1.20. Равновесное и неравновесное адиабатическое расширение газа  
Рис. 1.21. Равновесное и неравновесное адиабатическое сжатие газа

Очевидно, для равновесного адиабатического процесса  $C_V \ln(T_2/T_1) + R \ln(V_2/V_1) = 0$ . Тогда из (1.42) получаем уравнение равновесной адиабаты:

$$\Delta S = C_V \ln(T_B/T_A) + R \ln(V_B/V_A) = 0.$$

При неравновесном процессе согласно постулату должно соблюдаться неравенство

$$\Delta S = C_V \ln(T/T_A) + R \ln(V_B/V_A) > 0.$$

Вычтем из этого уравнения уравнение равновесной адиабаты. Тогда

$$\Delta S = C_V \ln(T/T_B) > 0.$$

Откуда  $T > T_B$ . Таким образом, всякий неравновесный самопроизвольный процесс, заканчивающийся на той же самой изохоре, что и равновесный, должен иметь более высокую температуру, чем температура в конце равновесного адиабатического процесса. По уравнению Клапейрона—Менделеева можно определить, какой области изохоры отвечает эта температура. При постоянном  $V$  из уравнения (1.5) следует, что более высокой температуре будет отвечать более высокое давление. Следовательно, самопроизвольными адиабатическими процессами окажутся все процессы, лежащие выше равновесной адиабаты.

При адиабатическом процессе работа выполняется за счет внутренней энергии системы. А согласно (1.8) изменение внутренней энергии пропорционально изменению температуры. Поэтому, чем выше температура оказалась в конце процесса, тем меньше системе пришлось затратить своей собственной энергии на выполнение работы. Система совершенно не потратит свою энергию, если адиабатическое расширение произойдет в пустоту. Наоборот, максимально возможная затрата энергии будет необходима при выполнении равновесного в механическом отношении процесса. Большая затрата энергии, сопровождающаяся более глубоким понижением температуры, невозможна, поскольку такой процесс должен протекать против более высокого внешнего давления и будет сопровождаться понижением энтропии.

Казалось бы, что анализ таких процессов совершенно не сопоставим с ранее высказанными представлениями об энтропии, как величине, связанной с количеством передаваемой теплоты. Это далеко не так. Энергетический анализ необходим был для того, чтобы обнаружить энтропию,

как функцию состояния. После того, как это было выяснено и определена связь с параметрами состояния, расчет ее изменения может быть произведен через изменение измеримых параметров состояния, в частности (1.28). Это не значит, конечно, что при желании нельзя связать энтропию с количеством энергии, обмененной между системой и окружающей средой путем теплопередачи.

Для продвижения из точки  $B$  в любую точку  $B''$  по изохоре, системе необходимо получить теплоту, чтобы повысить свою температуру от  $T_B$  до  $T''$ . Если это количество теплоты поделить на температуру, при которой происходит ее передача, то получится величина, в точности соответствующая приращению энтропии при протекании адиабатического процесса из  $A$  в  $B''$ .

Рассмотрим теперь процесс адиабатического сжатия (рис. 1.21). Переход из  $B$  в  $A$  равновесным путем не сопровождается изменением энтропии. Все точки, лежащие на конечной изохоре, но выше  $A$ , отражают протекание самопроизвольного процесса, поскольку в любой точке  $A''$  температура выше, чем в  $A$ . Все точки, лежащие ниже  $A$ , нельзя адиабатически достичь из  $B$ , поскольку такие процессы будут сопровождаться уменьшением энтропии.

Пути  $AB''$  на рис. 1.20 и  $BA''$  на рис. 1.21 окажутся неравновесными только в том случае, если процессы будут строго адиабатическими. Можно провести процессы по указанным путям так, чтобы при их реализации система получала или отдавала теплоту, а сам процесс проходил в условиях механического равновесия. Если температуры системы и окружающей среды при таких процессах будут совпадать, то согласно (1.41) энтропия процесса останется неизменной, а энтропия системы возрастет. При протекании процесса в условиях механического равновесия система должна будет компенсировать расход внутренней энергии за счет получения теплоты из окружающей среды.

Чтобы обнаружить изменение энтропии, обусловленное разностью температур системы и окружающей среды для каких-либо процессов, необходимо проводить их в условиях механического равновесия, т.е. в условиях, когда давление со стороны системы равно сопротивлению окружающей среды. Как ясно из предыдущего, это условие соответствует максимальной возможной работе, выполняемой системой или над ней. При этом механический этап процессов не сопровождается изменением энтропии. Проводя процессы при механически равновесных условиях, удалось представить изменение энтропии системы через количество обмениваемой теплоты, а саму энтропию как тепловую функцию состояния системы. Естественно, как только будет снято условие механического равновесия, изменение энтропии системы уже нельзя будет подсчитать по количеству обмениваемой теплоты. Но благодаря тому, что для условий механического равновесия изменение энтропии можно было задать выражением (1.41), удалось получить уравнение (1.30). Это уравнение применимо для однородной системы, участвующей в любых равновесных или неравновесных процессах, поскольку оно составлено из величин, являющихся параметрами и функциями состояния. Энергетический смысл уравнение (1.30) приобретает тогда, когда процесс протекает в условиях механического и термического равновесия. В этих условиях энтропия процесса, подчеркнем: не системы, а процесса, не будет изменяться на любом этапе. *Процессы и циклы, в результате которых энтропия остается неизменной, носят название обратимых.* Для рассмотренных нами однородных систем обратимый процесс — это процесс, протекающий в состоянии теплового и механического равновесия, т.е. в таком состоянии, когда наступает предел

возможностей самопроизвольной передачи энергии. Поэтому никакого процесса фактически не будет. Проводить такой процесс можно только мысленно, это "неестественный" процесс. Такое наименование дал ему М. Планк [21]. Процесс, сопровождающийся увеличением энтропии и, следовательно, протекающий самопроизвольно, был назван этим исследователем "естественным". К сожалению, это удачное наименование не привилось и все естественно протекающие процессы в термодинамике носят название необратимых.

Расчет изменения энтропии реальных однородных веществ. Для получения формул, позволяющих производить расчет изменения энтропии однородных веществ, воспользуемся основным уравнением термодинамики (1.30). Для идеальных газов это уравнение можно было бы записать следующим образом:  $dS = C_V dT/T + R dV/V$ . При этом используется условие, что изменение внутренней энергии является функцией только температуры. При работе с реальными газами стало очевидным, что внутренняя энергия газа изменяется не только с изменением температуры, но и с изменением объема. Кто имел дело с баллонами, наполненными углекислым газом, не мог не заметить, что при открывании вентиля у выхода углекислого газа из баллонов происходит замораживание. Связано это с так называемым эффектом Джоуля—Томсона, а обусловлено тем, что, расширяясь, углекислый газ тратит внутреннюю энергию на ослабление связи между молекулами. Не у всех газов внутренняя энергия уменьшается при увеличении объема. В некоторых случаях происходит ее увеличение. Все это в принципе позволяет говорить, что у реальных веществ (не только у газов) внутренняя энергия зависит от занимаемого объема.

Таким образом, если для идеальных газов  $U = f(T)$ , то для реальных веществ  $U = f(T, V)$ . Из этого следует, что для реальных веществ

$$dU = (\partial U/\partial T)_V dT + (\partial U/\partial V)_T dV;$$

$$dU = C_V dT + (\partial U/\partial V)_T dV.$$

Значение частной производной во втором слагаемом не имеет такого конкретного физического смысла, как частная производная первого слагаемого. Для выяснения его воспользуемся примером. Запишем уравнение (1.30) следующим образом:  $dU = TdS - PdV$ . Продифференцируем его по объему при постоянной температуре:  $(\partial U/\partial V)_T = T(\partial S/\partial V)_T - P$ .

Для идеального газа  $(\partial U/\partial V)_T = 0$ . Поэтому для идеального газа имеет место соотношение:  $(\partial S/\partial V)_T = P/T$ . Используя уравнение Клапейрона—Менделеева, это же соотношение можно записать  $(\partial S/\partial V)_T = R/V$ . В свою очередь из уравнения Клапейрона—Менделеева следует, что при постоянном объеме  $R/V = (\partial P/\partial T)_V$ .

Таким образом

$$(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V. \quad (1.43)$$

Эта зависимость, именуемая соотношением Максвелла, имеет несложный, но строгий математический вывод, который вынесен в приложение. А сейчас закончим преобразования:  $(\partial U/\partial V)_T = T(\partial P/\partial T)_V - P$ .

Таким образом

$$dU = C_V dT + [T(\partial P/\partial T)_V - P] dV.$$

Подставим значение  $dU$  в (1.30)

$$TdS = C_V dT + T(\partial P/\partial T)_V dV.$$

Как и для идеальных газов, для реальных веществ в изохорическом процессе  $dV = 0$ . Тогда

$$\Delta S = \int_T^{T_2} C_V dT/T,$$

что полностью совпадает с (1.38).

Аналогично, для изобарического процесса (1.30), (1.12) и (1.16) дают

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT/T. \quad (1.44)$$

Поскольку у реальных веществ теплоемкость является функцией температуры, вычислить изменение энтропии системы без экспериментальных определений зависимостей  $C_V = f(T)$  и  $C_P = F(T)$  невозможно.

Оценим изменение энтропии реального однородного вещества при его изотермическом расширении или сжатии. Для этого сразу можно использовать выведенное уже соотношение Максвелла (1.43). Из этого соотношения следует, что для изотермического процесса  $dS = (\partial P/\partial T)_V dV$ .

Производная  $(\partial P/\partial T)_V$  хотя и представлена изменениями параметров состояния, т.е. непосредственно измеримыми величинами экспериментально не может быть определена: невозможно удержать постоянный объем измеряемого тела при изменении температуры. Но эту производную можно вычислить. Для этого снова нужно прибегнуть к дифференцированию в частных производных. Воспользуемся общим видом уравнения состояния  $f(P, V, T) = 0$ .

Из этого уравнения следует, что

$$V = \varphi(T, P).$$

А это в свою очередь позволяет записать

$$dV = (\partial V/\partial P)_T dP + (\partial V/\partial T)_P dT.$$

Назовем изобарным коэффициентом расширения  $\alpha$  следующую экспериментально определимую производную

$$\alpha = (1/V)(\partial V/\partial T)_P.$$

Аналогичная зависимость, определенная при постоянной температуре, именуется коэффициентом изотермической сжимаемости  $\beta_T$ :

$$\beta_T = - (1/V)(\partial V/\partial P)_T.$$

Таким образом  $dV = -\beta_T V dP + \alpha V dT$ . При постоянном объеме  $dV = 0$ . Поэтому

$$\beta_T dP = \alpha dT.$$

Отсюда вытекает

$$(\partial P/\partial T)_V = \alpha/\beta_T.$$

Величины  $\alpha$  и  $\beta_T$  приведены в справочниках для многих веществ. Это позволяет рассчитывать изменение энтропии реальных простых веществ в изотермических условиях по формуле

$$\Delta S = \int (\alpha/\beta_T) dV.$$

Другое соотношение Максвелла позволяет рассчитать изменение энтропии в изотермических условиях при изменении давления

$$(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P = -V\alpha. \quad (1.45)$$

Расчет изменения энтропии процесса при самопроизвольном его протекании. Начнем с традиционного цилиндра с поршнем, в котором заключен один моль идеального газа. Поршень может свободно перемещаться без трения. Газ имеет температуру  $T_1$ . Внесем эту систему в помещение, температура которого  $T_2$ . Для конкретности допустим, что  $T_2 > T_1$ . В результате начнется самопроизвольный процесс разогревания газа системы, который будет длиться до тех пор, пока температура его не станет равной температуре помещения. Давление в помещении остается постоянным. В системе давление также постоянное, поскольку по мере получения тепла и повышения своей температуры газ, заключенный в цилиндр, расширится: поршень, ограничивающий его объем, может свободно перемещаться. Изменение энтропии газа в этом случае рассчитывается по уравнению (1.41).

Как определить изменение энтропии окружающей среды? Мы не знаем ни количества газа, который заполняет комнату, ни его состав (это значит, не имеем возможности вычислить его теплоемкость). Но две вещи нам известны. Во-первых, известно, что среда, окружающая систему, изолирована от остального мира. Эти условия были заданы. Следовательно, среда может обмениваться энергией только с системой. Во-вторых, можно точно определить энергию, которую получит система при выравнивании своей температуры до температуры окружающей среды. Поскольку давление газа остается постоянным и равным давлению окружающей среды, то количество отданной окружающей средой теплоты оценивается по увеличению энтальпии системы. Исходя из этого, можно записать

$$-Q_{\text{окр.ср}} = \Delta H_{\text{сист.}}$$

$-Q_{\text{окр.ср}}/T_2 = \Delta H/T_2$  — изменение энтропии. Но в данном случае это будет изменение энтропии окружающей среды. Согласно полученному выражению

$$\Delta S_{\text{окр.ср}} = -\Delta H_{\text{сист.}}/T_2.$$

Таким образом удастся выразить изменение энтропии окружающей среды через изменение функции состояния испытуемой системы. Для самопроизвольных процессов второй закон предписывает неравенство

$$\Delta S_{\text{окр.ср}} + \Delta S_{\text{сист}} > 0.$$

Подстановка  $\Delta S_{\text{окр.ср}}$  приводит в свою очередь к неравенству

$$-\Delta H/T_2 + \Delta S_{\text{сист}} > 0.$$

После умножения на  $(-T_2)$  получаем

$$\Delta H - T_2 \Delta S < 0. \quad (1.46)$$

Выражение (1.46) не несет большей информации, чем констатация факта увеличения энтропии при самопроизвольном процессе в изолированной системе. В то же время оно очень удобно для использования по форме. Здесь анализ изменения энтропии процесса решается с помощью параметров, относящихся только к собственно системе. Действительно  $\Delta H$  — изменение энтальпии собственно системы в изобарическом процессе. Это calorическая величина, которую можно измерить;  $\Delta S$  — изменение энтропии собственно системы, происшедшее от момента внесения ее в окружающую среду до того момента, когда наступило равновесие. Эту величину можно рассчитать.

Таблица 1.2

Изменение коэффициента полезного действия машины, работающей на охлаждающемся теплоисточнике

$T_{\text{системы}}, \text{K}$	КПД	$T_{\text{системы}}, \text{K}$	КПД
398,15	0,251	348,15	0,144
388,15	0,232	338,15	0,118
378,15	0,212	328,15	0,091
368,15	0,190	318,15	0,083
358,15	0,168	308,15	0,032
		298,15	0,00

Уравнение (1.46) дает возможность подсчитать общее изменение энтропии изолированной термодинамической системы по изменению параметров состояния только собственно системы:

$$\hat{C}_P \Delta T - T_2 C_P \ln (T_1/T_2). \quad (1.47)$$

**Максимальная полезная работа.** Рассмотрим следующую модель. В комнату, температура которой  $25^\circ\text{C}$  ( $T_2 = 298,15\text{K}$ ), внесли цилиндр с одним молем газа, температура которого  $125^\circ\text{C}$  ( $T_1 = 398,15\text{K}$ ). Цилиндр снабжен свободно перемещающимся поршнем, что необходимо для того, чтобы соблюдать постоянство давления испытуемого газа и равенство этого давления давлению в комнате (окружающей среде). Между системой и окружающей средой работает машина, использующая разность температур системы и комнаты. В данном случае наша система выступает как нагреватель. В отличие от ранее рассмотренных случаев этот нагреватель может передать только ограниченное количество энергии, сам при этом охлаждаясь. В первый момент, когда разность температур между системой (цилиндр с газом) и окружающей средой (комнатой) будет равна  $100^\circ$ , КПД машины, работающей между этими тепловыми резервуарами, составит  $\eta = (398,15 - 298,15)/398,15 = 0,251$ .

Следовательно, при завершении цикла не более 25,1% тепла, переданного от системы окружающей среде при этой разности температур может быть использовано для выполнения работы. Остальные 74,9% тепла будет передано окружающей среде без выполнения работы. Отдав часть тепла, система понизит свою температуру. Зависимость понижения температуры от количества отданного тепла можно найти. Для изобарического процесса, по которому идут изменения в системе:  $\delta Q = dH = C_P dT$ . В связи с понижением температуры системы, на следующем витке цикла рабочий газ выполнит работу с меньшим коэффициентом полезного действия. Изменение коэффициента полезного действия машины, работающей между охлаждающейся системой и окружающей средой, температура которой постоянна, приведено в табл. 1.2. По этим данным составлен график (рис. 1.22), на котором отражен процесс плавного изменения коэффициента полезного действия машины по мере охлаждения теплоисточника (системы).

Поделив полное количество работы, которое можно получить от машины, работающей в таком режиме, на все количество теплоты, которое отдал теплоисточник (система) до наступления термического равновесия, мы определим усредненный коэффициент полезного действия  $\hat{\eta}$ . Очевидно,  $\hat{\eta} = W / \Delta H = W / C_P \Delta T$ .

Определить усредненный коэффициент полезного действия можно и иным путем, сравнивая две равновеликие площади. Одной из площадей будет площадь под кривой, отражающей закономерность изменения коэф-

фициента полезного действия с изменением температуры. Эта площадь определяется интегрированием выражения  $\eta dT$ . Вторая площадь — это площадь прямоугольника, основанием которой служит разность температур системы от начала до установления термического равновесия с окружающей средой, а высотой будет  $\hat{\eta}$  (рис. 1.22). В этом случае  $\hat{\eta} = (\int_{T_1}^{T_2} \eta dT) / \Delta T$ . С другой стороны  $\hat{\eta} = W / C_p \Delta T$ . Уравнивая эти два выражения по средним коэффициентам полезного действия, получаем  $W = C_p \int_{T_1}^{T_2} \eta dT$ .

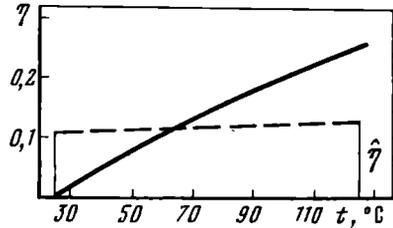


Рис. 1.22. Изменение КПД по мере охлаждения системы (теплоисточника)

По условию  $T_1 > T_2$ . Поэтому, чтобы получились положительные значения, при интегрировании изменим пределы интегрирования:

$$-W = C_p \int_{T_2}^{T_1} \eta dT;$$

$$-W = C_p \int_{T_2}^{T_1} [(T - T_2) / T] dT = C_p \Delta T - T_2 C_p \ln (T_1 / T_2). \quad (1.48)$$

Сравним это с (1.47). Первый член, стоящий справа от знака равенства — изменение энтальпии системы, т. е. энтальпии газа, который был внесен в комнату; второй член — произведение равновесной температуры комнаты на изменение энтропии системы.

Таким образом, если на пути между охлаждающейся однородной системой и окружающей средой поставить механизм, работающий по обратному циклу Карно, то по изменению параметров охлаждающейся системы можно судить о максимальной работе, которую выполнил бы такой механизм. Обычное изменение объема системы, выражающееся произведением  $PdV$  в каком-либо процессе тоже характеризует работу. Если такое расширение происходит в механически равновесных условиях, то работа тоже будет максимальной. Та работа, которая определена выражением (1.48), имеет совсем другой смысл: это максимальная работа, которую может выполнить машина (не система!), циклически работающая между системой и окружающей средой и использующая самопроизвольный процесс передачи теплоты. Эта работа, в отличие от работы, производимой самой системой и определяемой выражением  $PdV$ , именуется максимальной полезной работой.

Очевидно, что в рассмотренном случае максимальная полезная работа равна разности между общей энергией, которую отдала система ( $\Delta H$ ), и той энергией, которая численно равна произведению изменения энтропии системы на температуру окружающей среды. Если смотреть со стороны системы, то  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ . В связи с этим произведение  $T\Delta S$  часто именуют "сва-

званной энергией" — энергией, которая не может быть использована для выполнения работы.

Теперь, когда разобрана суть процесса, можно дать более изящный вывод.

В каждом элементарном цикле машина Карно, работающая между охлаждающейся системой и окружающей средой, имеет коэффициент полезного действия  $\eta = \delta W / \delta Q_1$ .

Коэффициент полезного действия — конечная, хотя и переменная величина, так как он определен отношением бесконечно малых величин. Поскольку для изобарического процесса  $\delta Q = C_p dT$  то  $\eta = \delta W / C_p dT$ . Далее:  $\delta W = \eta C_p dT$ ;  $W = \int_{T_1}^{T_2} \eta C_p dT$ ;

$$-W = C_p \int_{T_2}^{T_1} [(T - T_2) / T] dT = C_p \Delta T - T_2 C_p \ln(T_1 / T_2).$$

Рассмотрим пример, который предусматривает передачу энергии системе из окружающей среды. Для этого система, представляющая собой один моль идеального газа, должна иметь более низкую температуру, чем температура комнаты, в которую она внесена ( $T_1 < T_2$ ). Рабочий механизм начинает работать между системой (холодильником) и окружающей средой (теплоисточником). В отличие от предыдущего случая здесь холодильник будет изменять свою температуру. Элементарный коэффициент полезного действия работающей машины;  $\eta = \delta W / \delta Q_2$ , где  $\delta Q_2$  — количество теплоты, отданной комнатой за элементарный цикл. Так как нас интересуют энергетические изменения системы, а не окружающей среды, мы воспользуемся выражением, вытекающим из (1.33):  $\delta Q / T = \delta Q_2 / T_2$ . Здесь  $T_2$  — температура комнаты (постоянная величина), а  $T$  — температура газа в цилиндре, изменяющаяся в процессе выполнения машиной Карно работы от  $T_1$  до  $T_2$ .

Используя это выражение, перепишем коэффициент полезного действия для элементарного акта следующим образом  $\eta = \delta W / T_2 \delta Q$ . Далее идут преобразования:

$$\delta W = \eta (T_2 / T) C_p dT; \quad W = C_p \int_{T_1}^{T_2} [(T_1 - T) / T] dT.$$

Менять знаки здесь нет необходимости, поскольку  $T_2 > T_1$ . Очевидно

$$-W = C_p \Delta T - T_2 C_p \ln(T_2 / T_1); \quad -W = \Delta H - T \Delta S.$$

Выражение получилось точно такое же, как и в предыдущем случае. Однако здесь  $\Delta H$  — увеличение энтальпии газа после совершения работы машиной Карно. От этой энергии уже ничего вычестть нельзя.  $T \Delta S$  — полная энергия до совершения работы. Как видим, и в первом, и во втором случае самопроизвольный процесс определяется максимальной работой с обратным знаком, но смысл представлений, вкладываемых в  $\Delta H$  и  $T \Delta S$  меняется.

Поэтому, всегда отождествлять произведение  $T \Delta S$  с бесполезной или связанной энергией будет неверно. Верным является то, что разность  $(\Delta H - T \Delta S)$  всегда характеризует то максимальное количество энергии, которое может быть превращено в полезную работу в процессе установления равновесия между системой и окружающей средой. Верным выводом окажется также и тот, что ни при каких условиях нельзя энергию, передаваемую системой окружающей среде или наоборот, полностью использовать для выполнения работы.

Всякий самопроизвольный процесс должен сопровождаться минимизацией выражения  $\Delta H - T \Delta S < 0$ , где  $\Delta H$  — разность энтальпии в двух состояниях, когда система пришла в равновесие с окружающей средой по сравнению с неравновесным состоянием. Аналогично трактуется  $\Delta S$ . Если температура и давление в начале и конце процесса были одними и теми же, то  $\Delta H = 0$ ,  $\Delta S = 0$  и  $\Delta H - T \Delta S = 0$ .

В этом случае изменения в системе могут протекать только при ее неоднородности, в частности, при фазовых превращениях или химических реакциях. В обоих случаях будет происходить изменение энтальпии, что

создаст тепловой эффект, и возникать разность энтропий. Эти изменения могут осуществляться только в таком направлении, в котором разность  $(\Delta H - T\Delta S)$  окажется отрицательной, поскольку эта отрицательная разность тождественна возрастанию энтропии процесса в изолированной системе. Всекие изменения прекратятся, когда эта разность станет равной нулю. Тогда наступит состояние равновесия. Для любых естественных состояний и процессов должно удовлетворяться требование, записанное выражением (1.46). Элементы уравнения (1.46) представляют собой разности конечных (2) и начальных (1) состояний. Левую часть этого уравнения в соответствии со сказанным можно преобразовать так:

$$(H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1) = (H - TS)_2 - (H - TS)_1.$$

Каждая из разностей справа от знака равенства характеризует состояние в данной точке. Их сочетание тоже представляет функцию, зависящую от параметров состояния. Введем обозначение

$$(H - TS) \equiv G. \quad (1.49)$$

Тогда самопроизвольными окажутся процессы, для которых  $(G_2 - G_1)_P < 0$  или  $\Delta G_P < 0$ . Равновесие наступит при условии  $\Delta G_P = 0$ . Объединяя эти положения, запишем, что существование равновесия в системе и естественные изменения в ней должны быть связаны с условием

$$\Delta G_P \leq 0. \quad (1.50)$$

При этом

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (1.51)$$

Для обратимого процесса, учитывая (1.48), можно записать

$$\Delta G = -W. \quad (1.52)$$

Было ли приведенными выкладками внесено что-либо новое по сравнению с формулировкой второго закона термодинамики? По содержанию ничего нового внесено не было: среда, которая отдает теплоту, и среда, которая ее принимает, образуют изолированную термодинамическую систему. Та часть системы, которая позволяет следить за изменением параметров и функций состояния, принята за собственно систему. К этому изолированному комплексу только и применим второй закон термодинамики. Хотя по содержанию уравнение (1.46) и равенство (1.50) ничего нового не вносят по сравнению с постулатом, лежащим в основе второго закона термодинамики, они позволяют рассчитывать направление процесса для собственно систем, которые являются не изолированными, а закрытыми. В частности, рассмотренный пример показал, что в закрытой системе самопроизвольно идут процессы, для которых  $(\Delta G)_P < 0$ . Величина  $\Delta G$  особенно удобна для анализа химических процессов, в которых не только давление, но и температура исходных веществ и конечных продуктов имеют одни и те же значения. Тогда изменения параметров и функций состояния можно приписать самим химическим преобразованиям.

В этом случае  $(\Delta G)_{P,T}$  соответствует разности расчетных данных

$$(H - TS)_{P,T}(\text{продукты}) - (H - TS)_{P,T}(\text{исходные в-ва}).$$

Функция состояния  $G$  получила название изобарно-изотермического потенциала. Ее синоним — свободная энергия Гиббса. Этот синоним напоминает, что в обратимых условиях  $\Delta G$  отражает энергию, которая может пойти на выполнение максимальной полезной работы. Оказалось, что понятие "свободная энергия Гиббса" часто пытаются представить, как синоним

максимальной полезной работы, что не всегда верно. В последнее время величина  $\Delta G$  именуется просто энергией Гиббса.

В рассмотренных выше случаях полезная работа образовалась в результате теплопередачи между собственно системой и окружающей средой. Последняя была изолирована от всего остального мира. Происходящее при этом расширение или сжатие собственно системы тоже сопровождается работой, вычисляемой с помощью произведения  $PdV$ . Она также будет максимальной при условиях механического равновесия. Но эта работа, в отличие от  $\Delta G$ , именуется бесполезной.

Надо научиться понимать условность этого разделения. Так же как и произведение  $TdS$  не всегда отвечает связанной энергии,  $\Delta G$  не всегда характеризует максимальную полезную работу. При изотермическом расширении идеального газа  $\Delta H = 0$ . Тогда  $\Delta G = -TdS$ . Но согласно (1.28) для изотермического процесса  $\Delta S = R \ln(V_2/V_1)$ . Используя (1.52), получаем

$$\Delta G = -RT \ln(V_2/V_1) = - \int_{V_1}^{V_2} PdV = -W.$$

Очевидно, для изотермического процесса  $\Delta G$  связано с выполнением бесполезной работы.  $\Delta G$  отражает максимальную полезную работу для завершенного цикла, т.е. тогда, когда температура, объем и давление в начале процесса и его конце имеют одни и те же значения.

Выбор буквы  $G$  для обозначения этой важной функции, с помощью которой анализируют направление процессов, должен увековечить память Джозая В. Гиббса — одного из основоположников химической термодинамики.

Еще раз напомним, что в основе анализа направления процессов, производимого с помощью энергии Гиббса, лежит закон возрастания энтропии изолированной системы.

“Этот закон — так называемый закон энтропии — является наиболее широким обобщением, которое вообще было установлено физикой” [1, с. 6].

**Третий закон термодинамики.** В выражении (1.51) экспериментально измерена может быть только температура. Остальные величины нельзя не только измерить, но даже рассчитать. Неопределенности в значительной степени можно избежать, перейдя к относительным единицам измерения.

Из первого закона термодинамики следует, что для изобарических условий  $Q = \Delta H$ . Поэтому, если, например, сжигать металлический натрий в тазе газообразного хлора, то тепловой эффект реакции



определится разностью:

$$\Delta H = H_{\text{NaCl}} - (H_{\text{Na}} + 1/2 H_{\text{Cl}_2}).$$

Очевидно, что в изобарических условиях тепловой эффект реакции не зависит от путей ее проведения, а только от исходных и конечных продуктов (закон Гесса).

Договорились в качестве стандартов всех соединений принять исходные простые вещества. Тогда справочными данными по энтальпиям окажутся тепловые эффекты реакций образования соединений из простых веществ. Так, для  $\text{NaCl}$   $\Delta H_{298}^\circ = -411,50$  кДж. Это значит, что при давлении 101 кПа (1 атм) и температуре 298,15 К образование одного моля твердой поваренной соли из соответствующих количеств металлического натрия и га-

зобразного хлора будет сопровождаться выделением 411,50 кДж теплоты. При таком методе стандартизации изменения энтальпии самого металлического натрия и газообразного хлора будут равны нулю вследствие того, что образование простых веществ из них же самих не сопровождается тепловым эффектом. Равенство нулю приращения энтальпии простых веществ вовсе не означает, что их энтальпии равны нулю. Энтальпии простых веществ нельзя определить, но можно (по крайней мере мысленно) провести круговой процесс образования простого вещества из него же самого:  $\text{Na} = \text{Na}$ ;  $\Delta H_{\text{Na}}^0 = H_{\text{Na}}^0 - H_{\text{Na}}^0 = 0$ . Теперь можно записать выражение (1.51) следующим образом:  $\Delta H^0 - T\Delta S^0 = \Delta G^0$ . Надстрочный ноль обозначает стандартизацию по давлению ( $P = 1$  атм), а сами величины — изменение функций состояния при образовании соединения из простых веществ. В таком случае кроме  $T$  конкретный смысл приобретает также величина  $\Delta H^0$ . В отличие от  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  не во всех случаях можно определить калорическим путем. Определение  $\Delta S^0$  можно осуществить только для условий равновесия. Действительно, в этом случае  $\Delta G^0 = 0$  и из (1.51) следует

$$\Delta S^0 = \Delta H^0 / T_{\text{равн.}}$$

В частности, для рассматриваемой реакции  $\text{Na}_{(\text{к})} + 1/2 \text{Cl}_{(\text{г})} = \text{NaCl}_{(\text{к})}$  определить изменение энтропии можно только для температуры, при которой все три продукта находятся в равновесии между собой при  $P = 1$  атм.

Не для всех задуманных реакций можно осуществить такое определение. Например, превращение арагонита в кальцит происходит при температуре  $-132^\circ\text{C}$ . Изучить это равновесие практически невозможно. Но дело даже не в этом. Дело в том, что  $\Delta S^0$  необходимо знать для расчета  $\Delta G^0$ , а  $\Delta G^0$  уже используют для прогноза направления процесса и определения условий, при которых наступает равновесие. Если же условия равновесия уже изучены экспериментально, то нет необходимости в информации ни о  $\Delta S^0$ , ни  $\Delta G^0$ . Поэтому, если бы не удалось найти способ расчета абсолютных значений энтропии, то уравнения (1.50) и (1.51) оказались бы бесполезными. Однако, В. Нернстом в 1906 г. был обнаружен еще один закон, открывший путь для определения энтропии как простых, так и сложных веществ. Сформулируем третий закон следующим образом:

“При абсолютном нуле температуры энтропия принимает значение  $S_0$ , не зависящее от давления, агрегатного состояния и других характеристик вещества” [8, с. 96].

Поскольку энтропии всех веществ при абсолютном нуле принимают одинаковое значение, М. Планком было предложено это значение считать началом отсчета.

“Для химически однородных, т.е. состоящих из одинаковых молекул, твердых или жидких тел при температуре абсолютного нуля энтропия равна нулю. Уже это предположение содержит некий важный факт, а именно, что удельная теплоемкость твердого или жидкого тела при температуре абсолютного нуля обращается в нуль” [23, с. 636].

Энтропию при любой другой температуре можно рассчитать по уравнению

$$S = \int_0^T C_p dT / T. \quad (1.53)$$

При теплоемкости, равной нулю вблизи абсолютного нуля, интегрирование (1.53) приводит к определенному результату.

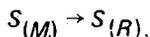
## ЛИТЕРАТУРА

1. *Ван Лаар И.Я.* Шесть лекций о термодинамическом потенциале. Л.: ОНТИ Химтеорет, 1938. 72 с.
2. *Виньковецкий Я.А.* Геология и общая теория эволюции природы: Л.; Недра, 1971. 94 с.
3. *Гельфер Я.М.* Законы сохранения и превращения энергии. М.: Учпедгиз, 1958. 258 с.
4. *Гиббс Д.В.* Термодинамические работы. М.; Л.: Гостехтеориздат, 1950. 492 с.
5. *Гюйгенс Э.* Три мемуара по механике. М.: Изд-во АН СССР, 1951. 379 с.
6. *Данцильс Ф., Ольберти Р.* Физическая химия. М.: Мир, 1978. 645 с.
7. *Декарт Р.* Трактат о свете: Избр. произведения. М.: Госполитиздат, 1950. 712 с.
8. *Зоммерфельд А.* Термодинамика и статистическая физика. М.: Изд-во иностр. лит., 1955. 480 с.
9. *Карепетьянци М.Х.* Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975. 583 с.
10. *Карно С.* Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу. М., 1923. 74 с. Классики естествознания. Кн. VII.
11. *Камке Д., Кремер К.* Физические основы единиц измерения. М.: Мир, 1980. 208 с.
12. *Кемпбел Д.А.* Современная общая химия. М.: Мир, 1975. Т. 2. 478 с.
13. *Керн М.Р., Вайсброт М.А.* Основы термодинамики для минералогов, петрографов и геологов. М.: Мир, 1966. 278 с.
14. *Крапивин С.Г.* Энергия и ее превращения. М.: Т-во Сытина, 1905. 262 с.
15. *Краснов К.С.* Система СИ и термодинамические расчеты. — ЖФХ, 1980, т. 4, № 2, с. 534—537.
16. *Кричевский И.Р.* Понятия и основы термодинамики. М.: Химия, 1970. 439 с.
17. *Липсон Г.* Великие эксперименты в физике. М.: Мир, 1972. 215 с.
18. *Мейерсон Э.* Тожественность и действительность: Опыт теории естествознания, как введения в метафизику. СПб.: Шиповник, 1912. 498 с.
19. *Нернст В.* Теоретические и опытные основания нового теплового закона. М.: Л.: ГИЗ, 1929. 250 с.
20. *Орид Дж.* Популярная физика. М.: Мир, 1964. 446 с.
21. *Планк М.* Научная автобиография. — Успехи физ. наук, 1958, т. 64, вып. 4, с. 625—637.
22. *Путилов К.А.* Термодинамика. М.: Наука, 1971. 375 с.
23. *Розенбергер Ф.* История физики. ч. III. Вып. 1. М.; Л.: ОНТИ НКТП, 1935. 326 с.
24. Термодинамика: Сб. рекомендуемых терминов. М.: Наука, 1980. 15 с.
25. *Ферми Э.* Термодинамика. Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1973. 136 с.
26. *Фейнман Р.* Характер физических законов. М.: Мир, 1968. 232 с.
27. *Шамбадаль П.* Развитие и приложения понятия энтропии. М.: Наука, 1967. 278 с.
28. *Эйнштейн А., Инфельд Л.* Эволюция физики. М.: Наука, 1965. 327 с.
29. *Эткинс П.В.* Физическая химия. М.: Мир, 1980, Т. 1. 580 с.
30. *Юханов И.С., Рыбалко С.И.* К минералогической характеристике донных отложений Казантипского залива. — В кн.: Тез. докл. 4-науч.-техн. конф. по изуч. полез. ископаемых отложений осадочного комплекса юга Украины. Киев: Изд-во Киев. ун-та, 1968, с. 107—108.

Глава 1

ТВЕРДЫЕ ВЕЩЕСТВА

**Полиморфные превращения.** 1. Сера. Рассмотрим пример условий перехода моноклинной серы в ромбическую. Символически этот процесс запишется так



Необходимые для расчетов термодинамические данные приведены в табл. 2.1. Как явствует из этой таблицы, для температуры 298,15 К энтальпия моноклинной серы на 290,662 Дж/моль превышает энтальпию ромбической серы. Поэтому переход одного моля моноклинной серы в ромбическую при данной температуре и постоянном давлении будет сопровождаться потерей 290,662 Дж энергии. Если температура окружающей среды не изменится и прежним останется давление, то при переходе одного моля моноклинной серы в ромбическую окружающая среда, изолированная от всего остального мира, увеличит свою энтропию на величину

$$\Delta S_{\text{окр. ср}} = 290,662/298,15 = 0,975 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Изменение энтропии в реакционной части системы будет следующим:  $\Delta S_{\text{сист}} = 31,798 - 32,568 = -0,770$  Дж/моль · К. Общее изменение энтропии процесса:  $\Delta S_{\text{окр. ср}} + \Delta S_{\text{сист}} = 0,975 - 0,770 = 0,205$  Дж/моль · К.

Поскольку общее изменение энтропии больше нуля, можно утверждать, что при температуре 298,15 К переход моноклинной серы в ромбическую должен осуществляться самопроизвольно. В этих условиях устойчивой является только ромбическая модификация серы. Если в результате каких-то процессов на поверхность Земли, где давление равно одной атмосфере, а температура близка к 25°С, попадет моноклинная сера, она неизбежно должна превратиться в ромбическую. Было бы ошибочно думать, что переход моноклинной серы в ромбическую здесь происходит потому, что "система стремится иметь минимум энергии в данных условиях". Хотя в данном примере действительно имеет место понижение энергии реакционной части системы, это только частный случай, не имеющий характера закона. Можно взять другой случай, например, поместить лед в помещение, температура воздуха в котором равна 25°С. Лед самопроизвольно начнет превращаться в воду. При этом энергия получающейся новой фазы — воды окажется более высокой, нежели энергия льда. Законом является то, что при превращении моноклинной серы в ромбическую и при превращении льда в воду при температуре 25°С имеет место общее возрастание энтропии термодинамической системы.

Возвращаясь снова к рассмотрению взаимопереходов серы, мы можем утверждать, что в результате химического преобразования, осуществлен-

Таблица 2.1

## Термодинамические данные для серы

Модификация	$\Delta G^0$	$\Delta H^0$	$S^0$	$C_p$	$C_p = a + bT$	
	Дж/моль		Дж/моль · К		$a$	$b \cdot 10^2$
Моноклинная	61,086	290,662	32,568	23,56	14,895	2,907
Ромбическая	0	0	31,798	22,76	14,979	2,611

ного при неизменном давлении и неизменной температуре окружающей среды, эта последняя получит 290, 662 Дж энергии с каждого моля превращенной серы. Если на пути этого энергообмена поставить циклически и обратимо работающую машину, то часть переданной энергии будет превращена в максимальную полезную работу. Эта работа равна по величине и обратна по знаку энергии Гиббса —  $\Delta G$ .

Ни первый, ни второй, ни третий законы термодинамики не отвечают на вопрос, как скоро выделится эта энергия. *Термодинамика не располагает никакими критериями, которые позволили бы рассчитать скорость процесса.*

Говорить, что такой процесс обязательно произойдет, если принять бесконечно большим отрезок времени — лишено смысла, поскольку это не аргументировано исходными постулатами. Постулаты термодинамики позволяют только утверждать, что моноклинная сера в поверхностных условиях Земли оказывается неустойчивой и что в этих условиях она не может образоваться из ромбической серы.

Решение о направлении перехода можно получить, пользуясь сочетанием параметров, эквивалентным энтропии процесса. Согласно (1.46), для самопроизвольного процесса  $\Delta H - T\Delta S < 0$ . Воспользовавшись табл. 2.1 и реакцией  $S_{(M)} \rightarrow S_{(R)}$ , получаем:  $-290,662 - 298,15 (31,798 - 32,568) = -61,086$  Дж/моль. Результат говорит о самопроизвольности процесса, поскольку  $-61,086 < 0$ . Аналогичную величину получают непосредственно из анализа значений  $\Delta G$ :  $\Delta G_{(R)}^0 - \Delta G_{(M)}^0 = 0 - 61,086 = -61,086$  Дж/моль. Проследив еще раз за ходом анализа, можно убедиться, что все эти результаты — по-разному выполненные решения одной и той же задачи, заключающейся в выяснении условий, при которых общая энтропия увеличивается.

Так как каждая из разновидностей серы отнесена к одному и тому же стандарту, то эту же зависимость можно записать не как разность приращений, а как разность самих величин свободных энергий:  $G_{(R)}^0 - G_{(M)}^0 = -61,086$  Дж/моль.

Как следует из (1.50), необходимым условием совместного существования ромбической и моноклинной серы является равенство значений их свободных энергий, что можно записать либо как  $\Delta G = 0$ , либо как  $G_{(R)} = G_{(M)}$ . Согласно (1.51) и (1.11) энергия Гиббса чистого вещества может быть представлена, как следующее сочетание соответствующих функций и параметров состояния:

$$G = U + PV - TS. \quad (2.1)$$

Каждый из этих признаков изменяется в зависимости от испытываемого веществом внешнего воздействия. Свяжем изменение энергии Гиббса с изменением каждого из этих признаков дифференциальным уравнением, следующим из (2.1) и общих законов дифференцирования:

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT.$$

Параметры и функции состояния однородной системы (вещества) находятся между собой в такой зависимости, которая определена в дифференциальной форме уравнением (1.30). Применяя его, полученное выше выражение можно существенно упростить:

$$dG = VdP - SdT. \quad (2.2)$$

Полученное уравнение позволяет рассмотреть два частных случая: особенности изменения энергии Гиббса при изменении температуры вещества и изменение энергии Гиббса при приложении к веществу какого-то давления. Если задать постоянным давление, то независимо от того, как будет изменяться объем, первое произведение справа от знака равенства превращается в ноль. Тогда

$$(\partial G/\partial T)_P = -S \text{ или } G_T = G_{298} - \int_{298}^T S dT. \quad (2.3)$$

Это выражение можно применить отдельно к каждой разновидности серы. Равенство значений энергии Гиббса разных модификаций серы приведет

к выражению  $G_{298(M)} - \int_{298}^T S_{(M)} dT = G_{298(R)} - \int_{298}^T S_K dT$ . Обозначим разность функций состояния ромбической и моноклинной разновидности через  $\Delta$ , тогда  $\Delta G_{298} - \int_{298}^T \Delta S dT = 0$ . Полученное выражение нельзя проинтегрировать, поскольку энтропия каждой из модификаций серы также изменяется с температурой. Это изменение при постоянном давлении определено выражением (1.44), из которого следует, что

$$S = S_{298} + \int_{298}^T (C_p/T) dT.$$

Разность энтропии задается аналогичным выражением

$$\Delta S = \Delta S_{298} + \int_{298}^T (\Delta C_p/T) dT.$$

В свою очередь  $\Delta C_p$  тоже является функцией температуры:  $\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT$ . Поэтому

$$\Delta S = \Delta S_{298} + \Delta a \int_{298}^T dT/T + \Delta b \int_{298}^T dT.$$

Таким образом, температурные условия сосуществования двух модификаций серы будут определяться следующим уравнением

$$\Delta G_{298} - \int_{298}^T \Delta S_{298} dT - \int_{298}^T (\Delta a \int_{298}^T \frac{dT}{T}) dT - \int_{298}^T (\Delta b \int_{298}^T dT) dT = 0.$$

Все данные для подстановки численных значений можно найти в табл. 2.1. В результате получается уравнение  $184,122 + 0,084 \ln T - 0,45T - 0,148 \cdot 10^{-2} T^2 = 0$ . Решение его:  $T = 368,75$  К. Из уравнений (2.2) можно прийти к наглядной графической картине, объясняющей переход одной модификации серы в другую (рис. 2.1).

До температуры  $95,6^\circ$  С энергия Гиббса ромбической серы более низкая, чем у моноклинной. Эта модификация серы является устойчивой при

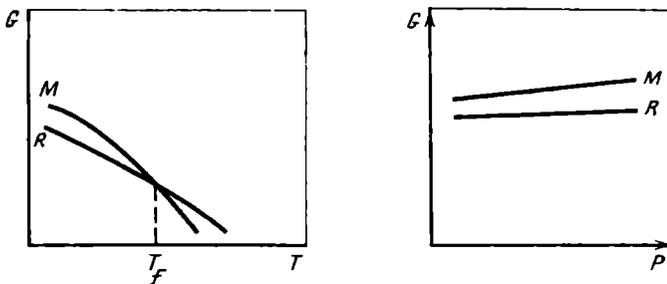


Рис. 2.1. Энергия Гиббса моноклинной и ромбической серы как функция температуры

Рис. 2.2. Энергия Гиббса модификаций серы как функция давления

температуре ниже  $95,6^{\circ}$  С. Но энтропия моноклинной серы численно больше. Вследствие чего скорость изменения энергии Гиббса с температурой у этой модификации происходит быстрее, чем у ромбической серы. При температуре  $95,6^{\circ}$  С линии энергий Гиббса пересекаются, и в области более высоких температур устойчивой оказывается моноклинная сера.

Этот частный случай может быть распространен на более широкий круг явлений. Можно утверждать, что с повышением температуры увеличивается устойчивость той модификации соединения, энтропия которого больше.

Применяя уравнение (2.2) для изотермических условий, легко можно решить вопрос о полиморфных превращениях модификаций серы при различных давлениях. Из этого уравнения следует, что

$$(\partial G / \partial P)_T = v, \quad (2.4)$$

где  $v$  — мольный объем исследуемого вещества, при условии, что  $G$  относится к одному молю. Можно полагать, что этот параметр мало изменяется с изменением давления. Выберем в качестве стандартного давления, давление равное одной атмосфере и обозначим функцию при этом давлении надстрочным кружком. Тогда интегрирование (2.4) дает

$$G_{(R)} = G^{\circ}_{(R)} + v_R (P - 1);$$

$$G_{(M)} = G^{\circ}_{(M)} + v_M (P - 1).$$

Зададим условия равновесия, согласно которым  $G_{(R)} = G_{(M)}$ , что приводит к зависимости

$$(G^{\circ}_{(R)} - G^{\circ}_{(M)}) / (v_{(M)} - v_{(R)}) = P - 1; \quad P = 1 - \Delta G^{\circ} / \Delta v.$$

Мольный объем моноклинной серы —  $15,99 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/моль, а ромбической  $15,53 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/моль. Эти данные позволяют определить давление, которое необходимо для одновременного сосуществования моноклинной и ромбической серы при  $25^{\circ}$  С:

$$P = 1 - 61,086 / (0,46 \cdot 10^{-6} \cdot 1,01325 \cdot 10^5) = -1,311 \cdot 10^3 \text{ атм.}$$

Смысл этого результата раскрывает рис. 2.2. В связи с тем, что мольный объем моноклинной серы больше мольного объема ромбической серы, с повышением давления энергия Гиббса моноклинной модификации будет расти быстрее, чем у ромбической, и линии энергий Гиббса в области положительных давлений не пересекутся. Из рис. 2.2 можно сделать обобщаю-

Таблица 2.2

Сравнительная оценка давлений равновесного сосуществования ромбической и моноклинной серы

По данным [48]		$P_{\text{расч. атм}}$	По данным [48]		$P_{\text{расч. атм.}}$
$T$	$P$ , атм		$T$	$P$ , атм	
368,75	1	1	393,15	610	529
373,15	100	94	403,15	850	755
383,15	360	308	413,15	1090	988

кий вывод, что при повышении давления возрастает устойчивость той модификации, мольный объем которой меньше.

Расширим задачу и рассмотрим устойчивость полиморфных модификаций при одновременном влиянии температуры и давления. Для этого запишем зависимость изменения энергии Гиббса обеих модификаций серы от давления и температуры на основании (2.2) следующим образом:

$$dG_{(R)} = v_{(R)} dP - s_{(R)} dT; \quad dG_{(M)} = v_{(M)} dP - s_{(M)} dT.$$

Теперь зададим условия, предполагающие существование равновесия между обеими модификациями серы (собственно системы) при одновременном изменении температуры и давления в окружающей среде. Конечно, при изменении этих внешних факторов будет изменяться энергия Гиббса как моноклинной серы, так и ромбической. Сосуществовать ромбическая и моноклинная сера смогут при равенстве друг другу их энергий Гиббса. Поэтому, для сосуществования при изменяющихся давлениях и температуре, изменение энергий Гиббса обеих модификаций серы должно проходить так, чтобы не нарушалась их равенства. Это значит, что должно выполняться условие  $dG_{(R)} = dG_{(M)}$ . Откуда

$$v_{(R)} dP - s_{(R)} dT = v_{(M)} dP - s_{(M)} dT.$$

Полученное равенство показывает, что для одновременного существования обеих модификаций серы, давление и температура могут изменяться таким образом, чтобы не нарушалось соотношение

$$dP/dT = \Delta s/\Delta v. \quad (2.5)$$

Эта зависимость называется уравнением Клапейрона-Клаузиуса. Очевидно, с повышением температуры для сохранения равновесия двух форм должно увеличиваться давление, поскольку выражение, стоящее справа от знака равенства, имеет положительный знак.  $\Delta s$  — скрытая энтропия полиморфного превращения ромбической серы в моноклинную. Эта величина может быть рассчитана по данным табл. 2.1 с использованием (1.44). Произведенный расчет приводит к следующему полиному

$$\Delta s = -0,366 + 0,084 \ln T - 0,296 \cdot 10^{-2} T.$$

Предполагая неизменяемость  $\Delta v$  от давления, можно легко найти решение (2.4):  $P = -4,001 \cdot 10^3 + 9,783T - 1,826T \ln T + 3,217 \cdot 10^{-2} T^2$ .

В табл. 2.2 приведены значения равновесных условий, взятые из работы Д. Эверета [48]. Как видно из этих данных, расчет позволяет получить не точное, а лишь оценочное значение. Связано это со многими погрешностями, возникающими при определении термодинамических параметров. Немаловажное значение здесь имеет уравнение, аппроксимирующее зависимость теплоемкости от температуры и пределы этой аппроксимации.

Необходимо иметь в виду, что термодинамические расчеты имеют большую надежность при интерполяции, а не при экстраполяции. Как бы то ни было, в геологическом отношении результат всегда однозначный: во всех месторождениях осадочного типа, температура которых не превышала  $96^{\circ}\text{C}$ , сера должна быть представлена ромбической разновидностью.

2. Карбонат кальция. Рассмотрим два минерала, представляющих это соединение — кальцит и арагонит.

Хотя арагонит и не столь распространенный минерал, как кальцит, находки его в природе довольно частые. Описывая знаменитые источники Карловых Вар, А.Е. Ферсман [42] отмечает, что в одном из них под названием Шпрудель, где вода имеет температуру  $73^{\circ}\text{C}$ , в огромном количестве откладывается арагонит. На выходе источника арагонитовая масса достигает высоты 10 м. Арагонит считают характерным минералом серных месторождений [43, 49]. Наблюдения над горячими источниками послужили, вероятно, причиной того, что многие исследователи начали связывать образование арагонита с прогретыми водами и, следовательно, с приуроченностью его к теплым климатическим зонам. Этому способствовали также данные об увеличении арагонитовых скелетов морских организмов в современном океане по мере продвижения от полюсов к экватору [35].

О том, что тепловодные кораллы отлагают арагонит, а холодноводные — кальцит, пишут К. Данбар и Дж. Роджерс [13]. В настоящее время арагонит в виде оолитов, видимо хемогенный, отлагается в районе Большой Багамской банки на глубине 5 м вблизи Кубы [9, 57]. Отложение его происходит там, где температура воды выше, нежели в окружающих районах.

Таким образом, как будто бы более или менее четко обнаруживается генетическая приуроченность арагонита к теплым водам, в то время как кальцит тяготеет к водам холодным.

Оценим этот вывод, основываясь на данных термодинамики.

Для начала необходимо знать, как изменяется энергия Гиббса каждой из модификаций карбоната кальция с температурой. Поскольку нельзя измерить абсолютное значение энергии Гиббса, производят стандартизацию по отношению к простым веществам. Поэтому значение энергии Гиббса карбоната кальция, внесенное в таблицы, представляет, по существу, разность энергий Гиббса для реакции:  $\text{Ca} + \text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CaCO}_3$ ;  $\Delta G_{\text{кальц}} = G_{\text{кальц}} - (G_{\text{Ca}} + G_{\text{C}} + \frac{1}{2}G_{\text{O}_2})$ . Изменение энергии Гиббса с температурой при постоянном давлении, определяемое по (2.3), приведет к следующему выражению:

$$(\partial\Delta G/\partial T)_{P,\text{кальц}} = S_{\text{кальц}} + (S_{\text{Ca}} + S_{\text{C}} + \frac{1}{2}S_{\text{O}_2}).$$

Как видно, для определения функциональной зависимости энергии Гиббса карбоната кальция от температуры необходимо располагать значениями энтропий всех составляющих простых веществ. На практике дело обстоит, однако, проще. Для кальцита и арагонита можно написать соответственные уравнения  $G_{\text{кальц}} = \Delta G_{\text{кальц}} + (G_{\text{Ca}} + G_{\text{C}} + \frac{1}{2}G_{\text{O}_2})$ ;  $G_{\text{араг}} = \Delta G_{\text{араг}} + (G_{\text{Ca}} + G_{\text{C}} + \frac{1}{2}G_{\text{O}_2})$ .

Равновесие при любой температуре определяется равенством энергий Гиббса:  $G_{\text{кальц}} = G_{\text{араг}}$ . Но тогда просто  $\Delta G_{\text{кальц}} = \Delta G_{\text{араг}}$ , поскольку члены, содержащие суммы энергий Гиббса простых веществ, сокращаются. Теперь анализ условий равновесия осуществляется по значениям энтропий самих полиморфных разновидностей. Действительно  $(\partial\Delta G/\partial T)_P =$

$$= -S_{\text{кальц}} + S_{\text{араг}}, \quad \text{где } \Delta G = \Delta G_{\text{кальц}} - \Delta G_{\text{араг}}.$$

$$\Delta G_T - \Delta G_{298} = -\int_{298}^T \Delta SdT.$$

Таблица 2.3

## Термодинамические данные для карбоната кальция

Полиморфная разновидность	$\Delta H^\circ$	$\Delta G^\circ$	$S$	$C_p$	$C_p = a + bT + cT^{-2}$		
	кДж		Дж/К		$a$	$b \cdot 10^2$	$c \cdot 10^{-6}$
Кальцит	-1206,833	-1128,341	91,671	83,471	106,106	2,192	-2,594
Арагонит	-1207,000	-1127,379	87,864	82,341	85,270	4,284	-1,397

Но для условий равновесия  $\Delta G_T = \Delta G_{\text{кальц}} - \Delta G_{\text{араг}} = 0$ . Поэтому

$$\Delta G_{298} - \int_{298}^T \Delta S dT = 0. \text{ Подобное исключение энергий Гиббса простых веществ}$$

происходит при анализе любых самых сложных химических реакций, что значительно упрощает вычисления.

Для выяснения устойчивой фазы карбоната кальция воспользуемся табл. 2.3.

Из этих данных сразу становится очевидным, что при стандартном давлении и температуре 25°С устойчивым минералом окажется кальцит, а не арагонит. Кроме того, устойчивость кальцита будет возрастать по сравнению с арагонитом при повышении температуры так как, согласно значениям энтропии, скорость снижения энергии Гиббса у кальцита определяется тангенсом угла наклона — 91,671, а у арагонита — 87,864. Оказывается, что арагонит далеко не "теплолюбив". Смена его кальцитом происходит уже в области отрицательных температур (по шкале Цельсия). Устойчивым в обычных природных условиях должен быть кальцит. К цифре, полученной путем точных расчетов (температура перехода = -132°С) нужно относиться критически. Сюда можно причислить все те же замечания, которые были сделаны при рассмотрении равновесий различных модификаций серы. Уравнения теплоемкостей, приведенные в табл. 2.3 и лежащие в основе уравнений энтропии и энергии Гиббса, экстраполируются на ту область, где не проводились измерения. Значения энергий Гиббса, приведенные в табл. 2.3, тоже выбраны с известной долей произвола. Разность энергий Гиббса арагонита и кальцита составляет по таблице 962 Дж. Это максимальная величина отклонений, которую допускает Г. Макдональд [60], ограничивая свои данные рамками 670 ± 290 Дж/моль. Монданги-Дэфи [61] использует значение разности, приводимое Джемисоном, равное 1130 Дж/моль, что выходит за допуски Г. Макдональда. Все это приводит к известной условности решения. В настоящее время нет возможности точно получить температуру перехода прямым методом и вряд ли когда-нибудь такая возможность появится. Но оценивая все возможные случаи появления ошибок, можно совершенно определенно утверждать, что область устойчивого существования арагонита будет ограничена такими условиями, при которых вода, как жидкая фаза, не существует. Устойчивым в природных условиях является кальцит.

Что же тогда следует пересматривать, имеющиеся факты или термодинамику? Предыдущая часть книги как раз и предназначена была для того, чтобы показать, что в природе могут существовать только такие процессы, которые удовлетворяют первому и второму законам термодинамики. С другой стороны, имеющиеся факты о находках арагонита в теплых водах

и о том, что в скелетах малых организмов принимает участие именно этот минерал, тоже бессмысленно оспаривать. Поэтому вопрос необходимо решать так, чтобы сохранились оба высказанных положения. Рассмотрим возможные варианты таких решений.

Дж.Л. Бишоф [53] получал арагонит в водной среде сливанием концентрированных растворов хлорида кальция и карбоната натрия. Арагонит этот оказывался неустойчивым и со временем преобразовывался в кальцит. Этот исследователь нашел, что преобразование арагонита в кальцит при температуре 50–120°С протекает в течение нескольких десятков часов. При снижении температуры скорость процесса значительно снижается. Это широко известное явление, когда из пересыщенных растворов вначале выпадает метастабильное соединение с более высокой свободной энергией, а затем преобразуется в соединение с более низкой. А.Г. Бетехтин [2] использовал это явление для того, чтобы объяснить отсутствие арагонита в древних осадках: здесь за длительностью времени произошло его полное преобразование в кальцит. Можно было бы остановиться на этом предположении и всегда трактовать образование арагонита как метастабильную фазу, образующуюся из пересыщенных растворов и переходящую впоследствии в кальцит. Однако имеются факты, заставляющие предполагать, что арагонит выпадает из воды как стабильная фаза. Об этом можно судить по описанному А.Е. Ферсманом [42] беломорским рогулькам, представляющим собой псевдоморфозы арагонита по целестину. Псевдоморфозы — результат медленно идущего замещения. По всей вероятности это равновесный процесс, не приводящий к метастабильным фазам.

Осадочный арагонит, сформировавшийся без катастрофического снятия пересыщений, обнаружен в глинисто-мергелистых ритмолитах Буштынского месторождения марганца [45]. Этот арагонит образует тонкие сростания с пиритом — явно диагенетическим минералом. А.Г. Бетехтин отмечает, что разности арагонита, не претерпевшие полиморфного превращения в кальцит, содержат следы стронция [2]. Действительно, в арагонитах Буштынского месторождения такие следы обнаружены [45]. Арагонитовые иголки и оолиты в районе Багамских островов содержат до 2,5% SrCO<sub>3</sub> [9]. Современное изменение плейстоценового кораллового рифа нижней Флориды, связанное с переходом арагонита в кальцит, как указывает Ф.Р. Сигел [66, 67], сопровождается выносом стронция.

Вопрос о влияющих добавках на форму кристаллизации карбоната кальция не является новым. Среди прочих причин это влияние можно объяснить способностью карбоната кальция образовывать твердые растворы (например, CaCO<sub>3</sub> — SrCO<sub>3</sub>). Как ясно будет из дальнейшего изложения, образование твердых растворов понижает энергию Гиббса соединения и делает его более устойчивым. Энергии Гиббса кальцита и арагонита отличаются незначительно. Поэтому “загрязненный” чужими ионами арагонит может оказаться минералом с более низкой энергией Гиббса, чем чистый кальцит. Тогда на организмы, создающие арагонитовые раковины, можно будет взглянуть совсем иначе: образование арагонитовых раковин окажется не результатом теплого климата, а результатом того, что при интенсивном развитии организмов (что характерно для тропиков) создается дефицит карбоната кальция в воде. Часть организмов вынуждена приспособиться к этим условиям и использовать такую минералогическую разновидность карбоната кальция, которая окажется устойчивой в условиях недосыщения воды по отношению к кальциту. Такой разновидностью будет арагонит с соответствующим компонентом, дающим с ним твердый раствор.

Рассмотрим вопрос, как реализуется возможность образования арагонита с изменением давления. Молярный объем кальцита равен  $36,94 \text{ см}^3/\text{моль}$ , молярный объем арагонита —  $34,16 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Следовательно, с повышением давления увеличение энергии Гиббса кальцита идет более быстрыми темпами, чем арагонита. Поэтому при определенном давлении энергия Гиббса кальцита будет равна энергии Гиббса арагонита, а при давлении выше равновесного устойчивой фазой окажется арагонит. Вычисления можно провести по уравнению (2.4). Расчеты показывают, что при обычных температурах равновесное давление должно быть порядка 3500 атм.

3. Пирит — марказит. Не всегда имеется достаточно данных для проведения такого полного анализа, который может быть сделан по полиморфным разновидностям карбоната кальция. Часто бывает, что для анализа данных недостаточно. В таких случаях приходится довольствоваться малым и ограничиваться общим прогнозом, основанным на той закономерности, что с увеличением температуры устойчивой фазой становится та, энтропия которой больше, а с увеличением давления та, молекулярный объем которой меньше. В качестве примера рассмотрим условия неустойчивости пирита по отношению к марказиту.

По данным В. Латимера [25], пирит характеризуется следующими параметрами при  $25^\circ\text{C}$ :

$$\Delta G^\circ = -166,816 \text{ кДж}; \quad \Delta H^\circ = -177,987 \text{ кДж}; \quad S^\circ = -53,137 \text{ Дж}.$$

Для марказита имеются расчетные данные М.Х. Карапетьянца [19]:

$$\Delta G^\circ = -151,461 \text{ кДж}; \quad \Delta H^\circ = -177,402 \text{ кДж}.$$

Эти данные позволяют сразу сделать вывод, что при температуре  $25^\circ\text{C}$  устойчивой фазой окажется пирит, поскольку его энергия Гиббса ниже, чем у марказита. Но для прогноза изменения полей устойчивости сульфидов с температурой этих данных явно недостаточно: нет значения энтропии марказита. Эту трудность можно обойти, используя уравнение Гиббса—Гельмгольца. Вот его вывод. Преобразуем уравнение (1.51):  $\Delta G/T = \Delta H/T - \Delta S$ . Продифференцируем эту форму по температуре при постоянном давлении. При дифференцировании будем рассматривать отношение как дробь, у которой и числитель и знаменатель зависят от температуры. Тогда

$$\left[ \frac{\partial (\Delta G/T)}{\partial T} \right]_P = \frac{(\partial \Delta H / \partial T)_P T - \Delta H}{T^2} - \left( \frac{\partial \Delta S}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta C_P}{T} - \frac{\Delta H}{T^2} - \frac{\Delta C_P}{T};$$

$$\left[ \frac{\partial (\Delta G/T)}{\partial T} \right]_P = \frac{\Delta H}{T^2}. \quad (2.6)$$

Уравнение Гиббса—Гельмгольца можно интегрировать, если допустить, что выделяющаяся теплота при переходе марказита в пирит в сравнительно небольшом температурном интервале не зависит от температуры. Тогда

$$\int_{298}^T d(\Delta G/T) = -\Delta H \int_{298}^T dT/T^2;$$

$$\Delta G/T = \Delta G_{298}/298,15 + \Delta H_{298} (1/T - 1/298,15).$$

Подставив приведенные выше данные, убеждаемся, что с повышением температуры  $\Delta G$  не изменяет свой знак, и, следовательно, во всем температурном интервале устойчивой фазой является пирит.

**Гидратация минералов.** Метод, изложенный выше, может быть применен для определения условий гидратации минералов. Здесь мы остановимся на преобразовании окисных соединений железа и на условиях переходов гипса в ангидрит.

Из растворов, содержащих ион трехвалентного железа, в присутствии гидроксил-иона выпадают аморфные гелеобразные осадки с переменным количеством воды. Путем инфракрасной спектроскопии О. Глемзер и Н. Рик [55] показали, что в этих гелях, помимо абсорбированной воды, содержится значительное количество ионов гидроксила и что первичным осадком является  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Согласно предположениям этих исследователей, в процессе конденсации количество групп  $\text{OH}$  уменьшается и в итоге гель превращается в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Опыты, проведенные У. Швертманом, привели его к выводу, что рентгеноаморфное вещество, которое образуется сразу после осаждения в зависимости от pH и температуры, претерпевает превращения либо в  $\alpha\text{-FeOOH}$ , либо в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . При этом высокие значения pH и низкая температура способствуют превращению исходного продукта в  $\alpha\text{-FeOOH}$ , а низкие pH и высокая температура — в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Решение вопросов фазовых переходов усложняется тем, что гётит и гематит образуют закономерные сростания, при которых на поверхности находится слой кислорода, общий для обеих решеток [65, 68]. Получается соединение с таким значением энергии Гиббса, оценить которое пока не представляется возможным.

Не останавливаясь более на сложной проблеме преобразования окислов железа, о путях которого споры продолжаются и по сей день, отметим, что принципиально можно рассматривать следующие ряды: 1)  $\text{Fe}(\text{OH})_3 \leftrightarrow \alpha\text{-FeOOH} + \text{H}_2\text{O}$ ; 2)  $2\text{FeOOH} \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

Согласно данным Ю.П. Мельника [27], энергии Гиббса каждого из этих соединений характеризуются значениями, приведенными ниже (в кДж/моль):

$$\text{Fe}(\text{OH})_3 = -707,891; \text{FeOOH} = -489,695; \text{Fe}_2\text{O}_3 = -739,606;$$

$$\text{H}_2\text{O} = -237,191.$$

Откуда для первой реакции получаем  $\Delta G_{298}^\circ = -19$  кДж и для второй  $\Delta G_{298}^\circ = +2,59$  кДж. Относительно первой реакции можно определенно говорить, что она сдвинута вправо, в сторону обезвоживания соединения. Вторая реакция не дает такой определенности. Значение  $\Delta G_{298}^\circ = 2,59$  кДж находится в пределах ошибки экспериментальных данных и поэтому прогноз, согласно которому в поверхностных условиях устойчив гётит по сравнению с гематитом, все время подвергается сомнению и именно по этому поводу больше всего возникает споров.

Вторую пару минералов, вопрос о полях устойчивости которых также вызывает разногласия, представляют гипс и ангидрит. По мнению ряда специалистов, гипс является единственной формой осаждения сульфата кальция из морской воды [5, 35, 38, 62]. Однако у исследователей, занимающихся петрографическим изучением эвапоритовых толщ, имеется другое мнение. Они утверждают первичность образования ангидрита — безводной формы сульфата кальция [10, 17, 39, 50, 51]. Опыты, проведенные в лаборатории, руководимой автором, так и остались неопубликованными, поскольку попытки осадить ангидрит даже из насыщенных растворов поваренной соли окончились неудачей. Поэтому автор склонен придерживаться мнения, что из типичной морской воды высаживается гипс.

Таблица 2.4

Термодинамические данные для расчета равновесия гипс — ангидрит

Модификация	$C_p$	$S$
	Дж/моль · К	
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$91,379 + 0,3180T$	194,14
$\text{CaSO}_4$	$58,994 + 0,1381T$	106,69
$\text{H}_2\text{O}$	75,396	70,29

С другой стороны, изучая серные месторождения Советского Союза, располагающиеся в гипсо-ангидритовых отложениях, автор, на основании петрографических данных, не раз мог убедиться в первичности ангидрита, слагающего гипсо-ангидритовую толщу. Особенно яркое свидетельство этого отмечается в керне Тлумачского месторождения серы (Прикарпатье). На площади месторождения окружающие серно-кальцитовое тело отложения представлены хорошо выдержанными по простиранию, чередующимися слоями чистого мелкозернистого сахаровидного ангидрита со слоями крупнокристаллического гипса, выросшими в известковый цемент. На поверхности, в обнажениях у г. Обертина вся эта толща представлена гипсом. Однако, гипс, образованный за счет гидратации ангидрита, полностью унаследовал его текстуру.

К.К. Келли [58] приводит следующие термодинамические данные гипса и ангидрита (табл. 2.4). Для реакции



Откуда используя уравнение (1.51) и данные табл. 2.4, находим  $\Delta G_{298}^\circ = 16862 - 15841 = 1021 \text{ Дж}$ . Ранее описанным методом можно определить изменение энтропии с температурой:

$$\Delta S_T^\circ = -567,868 + 118,407 \ln T - 0,1799 T.$$

Воспользовавшись полученным значением стандартной энергии Гиббса и зависимостью приращения энтропии от температуры по уравнению (2.3) при постоянном давлении, находим:

$$\Delta G_T^\circ = -10445,33 + 686,275T - 118,407T \ln T + 0,08995 T^2. \quad (2.8)$$

Расчет по этому уравнению для  $\Delta G_T^\circ = 0$  показывает, что равновесие между гипсом и ангидритом наступает при  $43,6^\circ \text{C}$ . Ниже этой температуры устойчивым оказывается гипс, а выше — ангидрит. Экспериментально определенные температуры перехода в зависимости от особенностей эксперимента отмечаются в интервале от  $40^\circ \text{C}$  до  $66^\circ \text{C}$ . Анализ ошибок, возникших при различных методах определения равновесной температуры, дан в статье А.П. Григорьева и П.П. Шамаева [11]. Ими же определена температура перехода, равная  $42,1 \pm 1^\circ$ , что хорошо согласуется с полученным здесь значением.

Казалось бы, что данные позволяют сделать вывод о невозможности выпадения ангидрита при нормальном испарении морской воды.

Такой вывод был бы преждевременным, хотя он и основывается на строгих термодинамических расчетах. Анализ взаимоперехода гипс — ангидрит здесь осуществлен для дистиллированной воды. Такой анализ может привести к иным выводам, если расчеты делать применительно к

водам, содержащим электролиты. Однако, в этом разделе мы его выполнить не можем, поскольку не знакомы с термодинамикой растворов электролитов. К этому примеру мы еще вернемся.

В работе Р. Керна и А. Вайсброта [21] рассматриваются возможные варианты превращений гипс  $\rightleftharpoons$  ангидрит при приложении давления. Оказывается, термодинамический подход допускает разные решения. К реакции (2.7) можно подойти традиционно и найти условия равновесия с помощью выражения (2.5). Молекулярные объемы гипса, ангидрита и воды соответственно равны 74,31; 45,94 и 18,069 см<sup>3</sup>/моль. Из этих данных следует, что  $\Delta v$  имеет положительное значение: объем продуктов реакции больше объема исходных веществ. Изменение энтропии  $\Delta s$ , как следует из табл. 2.4, тоже положительно. Зависимость (2.5) показывает, что отношение  $\Delta s/\Delta v$  представляет собой тангенс угла наклона линии  $P = f(T)$ , построенной в координатах давление — температура. Положительное отношение  $\Delta s/\Delta v$  свидетельствует о том, что с повышением давления для превращения гипса в ангидрит нужна более высокая температура. Приведем рассчитанную по (2.5) зависимость давления от температуры (атм):

$$P = 13267,347 - 871,911T + 150,4359 T \ln T - 0,1128T^2.$$

На основании этой зависимости можно оценить, что скорость нарастания температуры с глубиной должна превышать геотермический градиент. Поэтому превращение гипса в ангидрит вряд ли осуществимо в условиях нормального погружения осадочных пород.

Другое решение этого вопроса было предложено Г.Л.Ф.Мак Дональдом (1953). За основу им взято предположение, что вода в породе может свободно двигаться по порам и сообщаться с поверхностью Земли. Поэтому она находится под гидростатическим давлением, которое примерно в 2,4 меньше литостатического давления — того, которое создается покрывающими горными породами.

Согласуем это положение с изменением энергии Гиббса по зависимости (2.2). Поскольку изменение давления с глубиной для ангидрита и воды идет по-разному, а температуру на любой глубине обе фазы имеют одинаковую, то уравнение (2.2) для системы  $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  запишется следующим образом

$$dG = - (s_{\text{анг}} + 2s_{\text{H}_2\text{O}}) dT + v_{\text{анг}} dP_{\text{ТВ}} + 2v_{\text{H}_2\text{O}} dP_{\text{ж}}.$$

При плотности пород 2,4 на глубине 1000 м кровля создает давление 240 атм., в то время как давление столба воды равно 100 атм. Очевидно,  $P_{\text{ТВ}} = 2,4 P_{\text{ж}}$  и  $dP_{\text{ТВ}} = 2,4 dP_{\text{ж}}$ .

$$\text{Тогда} \\ dG = - (s_{\text{анг}} + 2s_{\text{H}_2\text{O}}) dT + (v_{\text{анг}} + \frac{2}{2,4} v_{\text{H}_2\text{O}}) dP_{\text{ТВ}}.$$

Теперь получим зависимость (2.5) для реакции (2.7)

$$\begin{aligned} & - s_{\text{гипс}} dT + v_{\text{гипс}} dP_{\text{ТВ}} = \\ & = - (s_{\text{анг}} + 2s_{\text{H}_2\text{O}}) dT + (v_{\text{анг}} + 0,833 v_{\text{H}_2\text{O}}) dP_{\text{ТВ}}, \\ & (s_{\text{анг}} - s_{\text{гипс}} + 2s_{\text{H}_2\text{O}}) dT = (v_{\text{анг}} - v_{\text{гипс}} + 0,833 v_{\text{H}_2\text{O}}) dP_{\text{ТВ}}. \end{aligned}$$

Значение  $P_{\text{ТВ}}$  определяет давление  $P$ , образуемое толщей пород на соответствующей глубине от поверхности Земли. Сделав замену  $P_{\text{ТВ}}$  на  $P$ , получаем

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v_{\text{ТВ}} + 0,833 v_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Таблица 2.5

Примерные глубины (в м) перехода гипса в ангидрит в зависимости от температуры при плотности пород 2,4

$t, ^\circ\text{C}$	0	10	20	30	40	50	60	80	100
Закрытые поры	Гипс					200	500	1000	1800
Открытые поры	650	500	350	200	Ангидрит				

Подставив значение ( $\Delta v$ ), убеждаемся, что теперь знаменатель приобретает отрицательный знак. Отрицательная производная ( $dP/dT$ ) отвечает зависимости, при которой увеличение давления приводит к понижению температуры перехода гипса в ангидрит. Найти эту зависимость можно после разделения переменных и интегрирования:

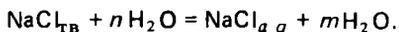
$$P = -7517,42 + 490,3067T - 84,60T \ln T + 6,427 \cdot 10^{-2} T^2.$$

В табл. 2.5 указаны примерные глубины, рассчитанные по приведенным уравнениям, ниже которых при соответствующих температурах гипс будет преобразован в ангидрит. Как видно из этой таблицы, разные гипотезы дают противоположные результаты. Принятие любой из них полностью зависит от фактов, обнаруживаемых геологами: можно ли считать породы свободно проницаемыми для воды или нет. Если породы непроницаемы, то работает первая гипотеза. Очевидно, что тогда переход гипса в ангидрит будет проходить в очень ограниченных областях с аномальным геотермическим градиентом. Второе решение также, вероятно, может быть распространено на ограниченное число случаев, поскольку здесь нужно предполагать первоначальную открытость порового пространства как в самом гипсовом слое, так и в слоях, его перекрывающих. Необъяснимыми остаются и чисто геологические наблюдения — чередование слоев гипса и ангидрита. Однако, образование ангидритовых прожилков, формирование которых обычно связано с преодолением значительного сопротивления при росте в сторону кровли и подошвы и незначительного сопротивления по направлению самого прожилка, может быть объяснено этой схемой. Такие ангидритовые прожилки действительно были встречены нами в глинистой толще Водинского серного месторождения (Куйбышевское Поволжье) в узлах пересечения трещин.

Для более полного литолого-геохимического анализа необходимо использовать закономерности, которые раскрываются термодинамикой растворов. Достаточно сказать, что подавляющее большинство актов, приводящих к формированию той или иной осадочной породы, совершается в воде и, главным образом, в морской воде. Следующие разделы будут посвящены методам, позволяющим анализировать процессы хемогенного минералообразования в растворах.

## ГАЗООБРАЗНЫЕ РАСТВОРЫ

Энергия Гиббса расширяющегося газа. В предыдущем параграфе использован принцип второго закона термодинамики для определения таких реакций, при которых начальные и конечные продукты представлены чистыми фазами. Так, было показано, при каких условиях моноклинная сера переходит в ромбическую. Было выяснено, когда гипс распадается на ангидрит и чистую воду. Попытка перенести подобный метод анализа на такой важный в геологическом отношении объект, как природные воды, ни к чему не приведет. Попытаемся, например, применить известный уже метод для установления равновесия при растворении поваренной соли:



Очевидно, для определения направления процесса необходимо оценить разность энергий Гиббса конечных продуктов и исходных веществ:

$$\Delta G^0 = (\Delta G_{\text{NaCl, аг}}^0 + m \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^0) - (\Delta G_{\text{NaCl, ТВ}}^0 + n \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^0).$$

Энергия Гиббса кристаллического NaCl и энергия Гиббса чистой H<sub>2</sub>O могут быть определены по тепловым эффектам образования NaCl и H<sub>2</sub>O из простых веществ и по вычисленным энтропиям на основании третьего закона термодинамики. Однако, ничего определенного нельзя сказать об энергии Гиббса растворенной поваренной соли: для ее определения нет прямых методов, как и нет их для определения  $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^0$  воды, в которой растворен второй компонент. Если бы эта проблема не была решена вообще, то возможности термодинамики оказались бы очень ограниченными.

К счастью, один из методов решения ее предложил Д.В. Гиббс, введя в физическую химию новую функцию, которой было дано название "химический потенциал". Способ решения, предложенный Гиббсом, вызвал впоследствии дискуссию между геологами и химиками, которая не утихла и по сей день. Суть дискуссии заключается в следующем.

Химический потенциал, как будет видно из дальнейшего — энергия Гиббса компонента открытой системы. В связи с этим многие геологи утверждают, что классическая термодинамика должна быть распространена на открытые системы. Химики им возражают на том основании, что второй закон термодинамики формулируется как принцип возрастания энтропии изолированной системы. При переходе к энергиям Гиббса реакционная часть системы должна быть закрыта. Не вдаваясь в дискуссию, изложение метода начнем с анализа газовых смесей, образующих газы растворы. Естественно, наиболее простое решение получается для идеальных газов.

Для изотермических условий уравнение (2.2) преобразуется в (2.4)

$$(\partial G/\partial P)_T = V. \quad (2.4)$$

$\partial G$  — изменение энергии Гиббса произвольного количества однородной системы, например какого-нибудь газа A; V — объем, занимаемый этим произвольным количеством газа. Этот объем можно выразить как произведение количества молей на мольный объем:  $(\partial G/\partial P)_T = n_A V_A$ . Для идеального газа мольный объем связан с давлением и температурой уравнением (1.5). Используем его в приведенном уравнении и перепишем это уравнение в форме, удобной для интегрирования:

$$dG_A = n_A RT dP/P. \quad (2.9)$$

Произведем изотермическое расширение от давления  $P_1$  до давления  $P_2$ , что соответствующим образом изменит свободную энергию газа:

$$G_{A_2} = G_{A_1} + n_A RT \ln (P_2/P_1). \quad (2.10)$$

Уравнение (2.10) неудобно потому, что  $P_1$  и  $P_2$  — произвольные величины. Произвольными оказываются поэтому  $G_{A_1}$  и  $G_{A_2}$ . Для удобства дальнейшего анализа необходимо выбрать стандартное давление. До введения Международной системы единиц СИ в качестве стандартного состояния выбиралось давление, равное одной атмосфере. Тогда (2.10) переписывалось следующим образом:

$$G_A = G_A^\circ + n_A RT \ln P. \quad (2.11)$$

Здесь  $G_A^\circ$  — энергия Гиббса произвольного количества чистого газа  $A$  при давлении 1 атм. Поэтому значение  $P$  под знаком логарифма представляет собой не давление, а величину, численно равную давлению в атмосферах, поскольку фактически в этом уравнении имеют дело с таким отношением давлений, при котором знаменатель отношения равен единице. В СИ в качестве стандартного давления необходимо использовать величину, равную  $1,013 \cdot 10^5$  Па. Стандартизируя (2.10) по отношению этого давления, получим выражение

$$G_A = G_A^\circ - n_A RT \ln 1,013 \cdot 10^5 + n_A RT \ln P,$$

где  $P$  также выражено в паскалях. Введем обозначения:

$$G_A^\circ - n_A RT \ln 1,013 \cdot 10^5 \equiv G_A^\ominus.$$

Надстрочным значком мы будем обозначать стандартные состояния, не отвечающие чистому веществу. Тогда  $G_A = G_A^\ominus + n_A RT \ln P$ . В этом уравнении  $G_A$  характеризует энергию Гиббса произвольного количества газа  $A$  при произвольном давлении  $P$ , исчисляющемся в Па. Мы будем пользоваться выражением (2.11), как более принятым.

Парциальное давление. Молярная доля. Представим ящик, разделенный перегородкой. По одну часть перегородки поместим газ  $A$ , а по другую — газ  $B$ . Создадим такие условия, чтобы компоненты этой системы находились в условиях термического и механического равновесия. Параметры состояния каждого газа связаны между собой уравнением (1.1):

$$PV_A = n_A RT; \quad PV_B = n_B RT. \quad (2.12)$$

После того, как перегородка будет удалена, каждый из газов распределится во всем объеме. При этом  $V_{\text{общ}} = (V_A + V_B)$ . Давление и температура останутся неизменными. Вместо (2.12) тогда можно записать

$$PV_{\text{общ}} = (n_A + n_B) RT. \quad (2.13)$$

Если не выделяя газ из такого раствора мы захотим описать его индивидуальные особенности, то можно воспользоваться уравнениями

$$P_A V_{\text{общ}} = n_A RT; \quad P_B V_{\text{общ}} = n_B RT. \quad (2.14)$$

Здесь  $P_A$  и  $P_B$  — множители, зависящие от  $n_A$  и  $n_B$  и приводящие в соответствие левую и правую части равенства. Просуммируем (2.14) и разделим на (2.13). Тогда  $P_A + P_B = P$ . Множители  $P_A$  и  $P_B$  получили название парциальных давлений. Принцип, отраженный приведенной зависимостью, был сформулирован Дальтоном следующим образом: общее давление газа в газовом растворе равно сумме парциальных давлений компонентов. Из (2.14) очевидно, что парциальное давление — это то давление, которое создавал бы компонент газового раствора, один занимая тот объем, кото-

рый принадлежит всему раствору. Естественно, все эти рассуждения относятся к идеальным газам, поскольку в основе лежит уравнение (1.1).

Разделим каждое из уравнений (2.14) на (2.13):  $P_A/P = n_A/(n_A + n_B)$ ;  $P_B/P = n_B/(n_A + n_B)$ . Полученные отношения количества данного компонента ко всем компонентам раствора именуются мольными долями. Условимся обозначать мольную долю газовых растворов символом  $X$ . Тогда

$$P_A/P = X_A; \quad P_B/P = X_B. \quad (2.15)$$

Из определения очевидно, что сумма мольных долей всех компонентов равна единице.

**Химический потенциал.** Выясним условия равновесия двух смешивающихся газов. Для этого используем пример, приведенный в начале предыдущего раздела. Имеются газы  $A$  и  $B$ . Каждый из них находится под одним и тем же давлением  $P$ . После удаления перегородки газы смешиваются и приобретают парциальные давления  $P_A$  и  $P_B$ . Выясним, какие величины парциальных давлений будут соответствовать равновесному состоянию газового раствора? Для решения этого вопроса необходимо исходить из того, что смешение газов должно сопровождаться понижением общей энергии Гиббса системы. Если бы этого не было, процесс смешения газов не проходил бы самопроизвольно. Равновесие установится, когда энергия Гиббса окажется минимальной. Следовательно, решение задачи заключается в поисках минимума энергии Гиббса системы. Поскольку энергия Гиббса – величина экстенсивная, то

$$G = G_A + G_B.$$

В свою очередь энергия Гиббса каждого компонента определяется уравнением (2.11). Тогда

$$G = G_A^\circ + n_A RT \ln P_A + G_B^\circ + n_B RT \ln P_B.$$

Далее, необходимо учесть, что система закрытая. Поэтому  $n_A = \text{const}$  и  $n_B = \text{const}$ . Поскольку  $G_A^\circ$  и  $G_B^\circ$  относятся к чистым веществам, а в закрытой системе количество газа не изменяется, то  $dG_A^\circ = 0$  и  $dG_B^\circ = 0$ . Очевидно,

$$dG = n_A RT d \ln P_A + n_B RT d \ln P_B.$$

Вспомним, что  $d(\ln P_x) = dP_x/P_x$ . Отсюда

$$dG = n_A RT d P_A/P_A + n_B RT d P_B/P_B.$$

Для определения минимума энергии Гиббса необходимо брать производную по какому-нибудь компоненту и приравнять ее нулю. Однако в уравнение входят два дифференциала:  $dP_A$  и  $dP_B$ . Чтобы перейти к одному дифференциалу, снова нужно вспомнить, что система закрытая.

Из закона Дальтона следует, что  $P_A + P_B = P$ . Но для данной закрытой системы  $P = \text{const}$ . Поэтому  $dP_A + dP_B = 0$ . Выразив  $dP_B$  через  $dP_A$ , ищем минимум энергии Гиббса системы:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P_A}\right)_{P, T, n_A, n_B} = n_A RT/P_A - n_B RT/P_B = 0.$$

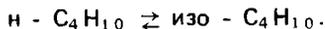
В результате получаем

$$P_A/P_B = n_A/n_B.$$

Равновесие наступит тогда, когда отношение парциальных давлений станет равным отношению взятых молей газа. Вернувшись к примеру предыдущего раздела, можно видеть, что это решение не отличается от решения (2.14). Хотя приведенный пример тривиален, он иллюстрирует

то, что термодинамические расчеты имеют конкретное решение, будучи примененными к закрытой системе.

Гораздо интереснее рассмотреть случай, когда один из газов исчезнет в результате реакции. Например, нормальный бутан превращается в изобутен



Здесь переменными оказываются не только парциальные давления, но и количества молей каждого из газов. По каким законам в этом случае

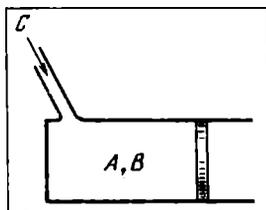


Рис. 2.3. К объяснению химического потенциала

будет изменяться энергия Гиббса отдельного компонента? Этот вопрос важен по соображениям поиска минимума энергии Гиббса всей системы, который будет отражать наступление равновесия. Для решения его необходимо провести дополнительные исследования.

Возьмем контейнер, прикрытый с одной стороны поршнем, а с другой имеющий отверстие для напуска газа (рис. 2.3). Объем контейнера заполнен какими-то газами  $A$  и  $B$ . Через напускное отверстие будем вводить в контейнер газ  $C$ . При этом поршень начнет выдвигаться, уравнивая давление внутри системы с давлением окружающей среды. Вводимый газ  $C$  распределится между газами  $A$  и  $B$ , образуя трехкомпонентный газовый раствор. Каждый из бывших ранее в контейнере газов, уступая место газу  $C$ , увеличивает свой собственный объем. Общее давление смеси в контейнере равно внешнему давлению, и, как уже отмечалось, остается постоянным. Парциальные давления компонентов  $A$  и  $B$  уменьшаются, а компонента  $C$  — увеличивается. Связь энергии Гиббса газа с его парциальным давлением определена уравнением (2.11). Применяя это уравнение к рассматриваемой системе, можно выявить важную особенность: несмотря на то, что в систему вводится только один газ, изменяются энергии Гиббса каждого компонента системы, поскольку каждый компонент изменяет свое парциальное давление.

Перейдем к численному решению интересующего нас вопроса — изменению энергии Гиббса всей системы. Остановимся сначала на приращении энергии Гиббса газов, не изменяющих своего количества. Это газы  $A$  и  $B$ . Для них в соответствии с (2.11)  $dG = d(G^\circ + nRT \ln P)$ . При этом  $dG^\circ = 0$ , поскольку  $G^\circ$  характеризует количество чистого газа, взятого при стандартном давлении, равном 1 атм. Так как количества газов  $A$  и  $B$  в контейнере не изменяются, то изменение  $G^\circ$  не происходит. Поэтому для каждого из газов  $A$  и  $B$

$$dG = nRT d \ln P.$$

Совершенно по-иному будет изменяться энергия Гиббса газа  $C$ . В связи с его напуском в систему изменяется  $G^\circ_C$ , хоть эта величина и относится к чистому веществу, но она зависит от его количества, как экстенсивная. Количество же газа  $C$  изменяется в связи с его напуском.

Таким образом

$$dG_C = dG_C^\circ + RT \ln P_C dn_C + n_C RT d \ln P_C.$$

Теперь общее изменение энергии Гиббса можно подсчитать по уравнению

$$dG_{\text{общ}} = n_A RT d \ln P_A + n_B RT d \ln P_B + n_C RT d \ln P_C + dG_C^\circ + RT \ln P_C dn_C.$$

Сделаем замену, учитывая, что  $d \ln x = dx/x$ :

$$dG_{\text{общ}} = RT (n_A dP_A/P_A + n_B dP_B/P_B + n_C dP_C/P_C) + dG_C^\circ + RT \ln P_C dn_C.$$

Используем то, что каждый из компонентов находится в общем объеме. Тогда, согласно (2.14), должно иметь место отношение

$$n_A/P_A = n_B/P_B = n_C/P_C = V/RT.$$

Таким образом,

$$dG_{\text{общ}} = V(dP_A + dP_B + dP_C) + dG_C^\circ + RT \ln P_C dn_C.$$

Для преобразования выражения в скобках воспользуемся тем, что общее давление постоянно, а сумма парциальных давлений равна общему давлению. Тогда из того, что  $P_A + P_B + P_C = \text{const}$ , следует  $dP_A + dP_B + dP_C = 0$ .

Поэтому

$$dG_{\text{общ}} = dG_C^\circ + RT \ln P_C dn_C. \quad (2.16)$$

Будем определять количество энергии Гиббса всей системы, приходящееся на один моль вводимого компонента  $C$ . Так как изменение энергии Гиббса системы происходит непрерывно по мере введения компонента  $C$ , то поставленная задача решается с помощью расчета частной производной:  $(\partial G_{\text{общ}}/\partial n_C)_{T,P,n_A,n_B}$ . Ограничения в подстрочной записи указывают,

что общее давление и температура всей системы при введении компонента  $C$  не изменяются. Не изменяется и количество газов  $A$  и  $B$ . Достаточно ввести бесконечно малое количество газа  $C$  ( $dn_C$ ) при данном его содержании в системе, чтобы изменилась общая энергия Гиббса системы на величину  $dG_{\text{общ}}$ . Легко понять, что отношение этих бесконечно малых величин как раз и даст то количество энергии Гиббса всей системы, которое приходится на один моль введенного газа  $C$ . Прodelывая эту операцию над (2.16), получаем:  $(\partial G_{\text{общ}}/\partial n_C)_{T,P,n_A,n_B} = (dG_C^\circ/dn_C)_{T,P,n_A,n_B} + RT \ln P_C$ . Производная  $(\partial G_{\text{общ}}/\partial n_C)_{P,T,n_A,n_B}$  именуется *химическим*

*потенциалом* данного компонента  $C$ . Химический потенциал определяет изменение энергии Гиббса всей системы, под влиянием компонента, который в эту систему входит из окружающей среды или удаляется в окружающую среду при постоянстве всех остальных компонентов. Теперь не может быть сомнения, что химический потенциал компонента хотя и имеет отношение к энергии Гиббса, относится к открытой системе. Но тогда не должно быть и сомнения в том, что химический потенциал нельзя непосредственным образом применять к термодинамическому анализу: второй закон термодинамики методом энергий Гиббса позволяет определять условия равновесия только в закрытых системах.

Химический потенциал обозначается символом  $\mu$ . Производная  $(\partial G_C^\circ/\partial n_C)$  ради унификации обозначается как  $\mu_C^\circ$ . Поскольку производная относится к чистому веществу  $C$ , подстрочные ограничения  $n_A$  и  $n_B$  не играют никакой роли. По существу эта производная не что иное, как

энергия Гиббса одного моля чистого газа  $C$ , т.е.  $\mu_C^{\circ} = \Delta G_C^{\circ}$  (для одного моля). Используя эти символы, запишем:

$$\mu_C = \mu_C^{\circ} + RT \ln P_C. \quad (2.17)$$

Аналогичным образом можно запускать газ  $A$ , оставляя неизменным количество газов  $B$  и  $C$ . При этом получим:

$$\mu_A = \mu_A^{\circ} + RT \ln P_A.$$

Для газов, количество которых не изменяется в системе, вообще лишено смысла применение понятия химического потенциала: для них дифференциал  $dn$  всегда равен нулю.

Возвратимся снова к системе, состоящей из трех газов  $A$ ,  $B$  и  $C$ . Энергия Гиббса этой системы — функция количества этих газов. Поэтому при постоянной температуре и давлении

$$G = f(n_A, n_B, n_C).$$

Если система будет открыта только по отношению к газу  $C$ , а по отношению к двум другим закрыта, то

$$dG_{\text{сист}} = (\partial G_{\text{сист}} / \partial n_C)_{P, T, n_A, n_B} dn_C.$$

Как уже было сказано, остальные частные производные брать бесполезно, поскольку  $dn_A = 0$  и  $dn_B = 0$ . Но тогда

$$dG_{\text{сист}} = (\mu_C^{\circ} + RT \ln P_C) dn_C.$$

Очевидно изменение энергии Гиббса всего газового раствора определяется только тем компонентом, по отношению к которому система открыта. Почему исчезло влияние остальных членов? Ведь мы только что были свидетелями того, что каждый компонент в соответствии с (2.12) вносит свою лепту в изменение общей энергии Гиббса системы, даже не покидая ее! Чтобы понять это кажущееся противоречие, вернемся к выражению (2.16) и решим его "в обратном направлении".

$$(dP_A + dP_B + dP_C) = 0;$$

$$V(dP_A + dP_B + dP_C) = 0; \quad (2.18)$$

$$n_A RT d \ln P_A + n_B RT d \ln P_B + n_C RT d \ln P_C = 0.$$

Сопоставление этого выражения с уравнением (2.11) показывает, что получена сумма дифференциалов свободных энергий компонентов системы при условии, что эта система закрыта. Вполне естественно, что для закрытой системы, в которой не происходят химические реакции  $dG_A + dG_B + dG_C = 0$ , если температура и общее давление остаются постоянными. Но на эту сумму можно посмотреть и иначе. Произведение  $n_i RT d \ln P_i$  можно представить как  $n_i d\mu_i$ . Действительно  $\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln P_i$ . Так как  $\mu_i^{\circ}$  — энергия Гиббса одного моля чистого вещества при постоянных температуре и давлении, то  $(d\mu_i^{\circ})_{P, T} = 0$ . Таким образом записи (2.18) равносильна следующая запись:

$$n_A d\mu_A + n_B d\mu_B + n_C d\mu_C = 0. \quad (2.19)$$

Выражения подобного вида носят название уравнений Гиббса—Дюгема. Они не следуют из законов термодинамики и имеют обобщающий характер. Математически можно доказать, что сумма произведений экстенсивных величин на соответствующие дифференциалы интенсивных величин всегда равна нулю. То, что химический потенциал интенсивная величина,

можно понять из следующего:  $(\partial G/\partial n_i)_{P, T, i \neq i}$  — энергия Гиббса системы, приходящаяся на один моль компонента  $i$ . Поскольку она отнесена к определенному количеству, эта величина не дробится. Химический потенциал компонента  $i$  у системы, состоящей из одного моля и из 10 молей один и тот же, если парциальное давление компонента  $i$  у обеих систем одинаково. Итак, особенности изменения общей энергии Гиббса газообразного раствора с введением компонента  $i$  определяются изменением содержания только этого компонента и не зависят от содержания остальных компонентов, которые не открывают систему. Такой вывод проистекает из того, что при решении образуется уравнение Гиббса—Дюгема, благодаря которому воздействие остальных факторов сокращается.

Взглянем теперь на полученное уравнение с интересующих нас позиций

$$dG = (\mu_C^0 + RT \ln P_C) dn_C.$$

В дальнейшем мы будем опускать подстрочную запись "общая" у  $dG$ , понимая, что речь идет об изменении энергии Гиббса всей системы. Для определения минимума энергии Гиббса системы необходимо определить условия, при которых производная  $(\partial G/\partial n_C)_{P, T} = 0$ . Очевидно, в этом случае  $\mu_C^0 + RT \ln P_C = 0$ . Для простых газов, таких как  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$  и других, это условие обозначает, что парциальное давление должно быть равно единице. Причем, при  $P_C > 1$ , производная  $(\partial G/\partial n_C)_{P, T, n_j} > 0$ , а при  $P_C < 1$   $(\partial G/\partial n_C)_{P, T, n_j} < 0$ . Таким образом, производная  $(\partial G/\partial n_C)_{P, T, n_j} = 0$ , представляет собой точку перегиба кривой и не является ни минимумом ни максимумом. Минимума данная производная не имеет. Такой результат мы будем неизменно получать для любого газа, который открывает систему. Еще запутаннее система, состоящая из двух компонентов, каждый из которых открыт, т.е. может обмениваться массой с окружающей средой. Для изобарно-изотермических условий  $G = f(n_A, n_B)$ . Откуда

$$dG = (\partial G/\partial n_A)_{T, P, n_B} dn_A + (\partial G/\partial n_B)_{T, P, n_A} dn_B.$$

Это выражение можно переписать, пользуясь понятием химического потенциала

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B.$$

У этого выражения снова не удастся найти минимум. Для начала нужно решить, по какой переменной брать производную. Но после этого мы столкнемся с отношением  $dn_A/dn_B$  или  $dn_B/dn_A$ , которое не имеет конкретного решения, поскольку газ  $A$  и газ  $B$  обмениваются с окружающей средой своей массой независимо.

Можно догадаться, почему получаются такие неопределенные решения: пользуясь химическими потенциалами, мы пытались применить классическую термодинамику для определения условий равновесия открытых систем, что неверно. А вот правильное решение.

Двухкомпонентная система представлена газами  $A$  и  $B$ . Энергия Гиббса такой системы определена, как функция температуры, давления и количества компонентов  $A$  и  $B$

$$G = f(T, P, n_A, n_B).$$

Откуда для открытой системы

$$dG = (\partial G/\partial T)_{P, n_A, n_B} dT + (\partial G/\partial P)_{T, n_A, n_B} dP + (\partial G/\partial n_A)_{P, T, n_B} dn_A + (\partial G/\partial n_B)_{P, T, n_A} dn_B.$$

Делая соответствующие замены, получаем

$$dG = -SdT + VdP + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B.$$

Если температура перед реакцией и после ее завершения имеет одно и то же значение, то  $dT = 0$ . Независимо от того, как изменяется энтропия,  $SdT = 0$ . При равенстве давлений до начала процесса и после его окончания  $dP = 0$  и  $VdP = 0$ . Итак, для изобарно-изотермических условий

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B. \quad (2.20)$$

До сих пор все совпадает с предыдущим ходом. Но дальше — существенные различия: так как термодинамикой с помощью изобарно-изотермического потенциала ( $G$ ) решаются вопросы равновесия только закрытых систем, то необходимо поставить дополнительное условие, а именно:  $n_A + n_B = \text{const}$ . Это значит, что ни компонент  $A$ , ни компонент  $B$  не могут уходить за пределы системы. Когда же возможны условия, при которых  $n_A$  и  $n_B$ , будучи переменными, дают в сумме постоянную величину? Это возможно только в том случае, когда за счет  $A$  образуется  $B$  или наоборот, т.е. когда между газами  $A$  и  $B$  протекает химический процесс. Например, идет реакция  $A \rightleftharpoons B$ . Исходя из того, что  $n_A + n_B = \text{const}$ ,  $dn_A + dn_B = 0$  и  $dn_A = -dn_B$ , подставим условие, закрывающее систему, в уравнение (2.19):  $dG = \mu_A dn_A - \mu_B dn_A$ .

Ищем минимум обычным способом

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{T, P, n} = \mu_A - \mu_B = 0. \quad (2.21)$$

Иногда пытаются обосновать применимость термодинамики к открытым системам следующим образом. В уравнение типа (2.20) входят два компонента.  $A$  компоненты — это *независимые* переменные. Если величины  $A$  и  $B$  исчерпываются созданные системы, то для закрытой системы  $dn_A$  и  $dn_B$  — обе равны нулю. Поскольку  $n_A$  и  $n_B$  — компоненты, то уравнение типа (2.20) применимо только к открытым системам. Просмотрев еще раз условие применения (2.20), можно понять, что эти возражения — плод существующей терминологической неточности. Из (2.21) следует важное заключение, оправдывающее введение химического потенциала в термодинамику.

*Равновесие в закрытой системе, состоящей из смеси двух газов, между которыми протекает химический процесс, наступит тогда, когда химические потенциалы их приобретут одно и то же значение. Эти условия отвечают минимуму энергии Гиббса закрытой системы.*

Не составляет труда распространить этот вывод на более общий случай.

Рассмотрим, например, реакцию  $2\text{HJ} = \text{H}_2 + \text{J}_2$ . Энергия Гиббса системы, представленной компонентами реакции, определена как функция:  $G = f(T, P, n_{\text{HJ}}, n_{\text{H}_2}, n_{\text{J}_2})$ .

Полное изменение энергии Гиббса:

$$\begin{aligned} dG = & \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_{\text{HJ}}, n_{\text{H}_2}, n_{\text{J}_2}} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_{\text{HJ}}, n_{\text{H}_2}, n_{\text{J}_2}} dP + \\ & + \left(\frac{\partial G}{\partial n_{\text{HJ}}}\right)_{P, T, n_{\text{H}_2}, n_{\text{J}_2}} dn_{\text{HJ}} + \left(\frac{\partial G}{\partial n_{\text{H}_2}}\right)_{P, T, n_{\text{HJ}}, n_{\text{J}_2}} dn_{\text{H}_2} + \\ & + \left(\frac{\partial G}{\partial n_{\text{J}_2}}\right)_{P, T, n_{\text{HJ}}, n_{\text{H}_2}} dn_{\text{J}_2}. \end{aligned}$$

Индексы показывают, что первая, расположенная справа от знака равенства, производная взята для закрытой системы. Из уравнения (2.2) видно, что в этом случае  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$ . Из этого же уравнения по тем же

соображениям  $(\partial G/\partial P)_T = V$ . Все остальные частные производные – химические потенциалы. Таким образом

$$dG = -SdT + VdP + \mu_{\text{HJ}} dn_{\text{HJ}} + \mu_{\text{H}_2} dn_{\text{H}_2} + \mu_{\text{J}_2} dn_{\text{J}_2}. \quad (2.22)$$

Теперь необходимо задать два ограничения.

1. Исследовать реакцию в изобарно-изотермических условиях, что позволяет уменьшить число переменных.

2. Для поиска минимума свободной энергии закрыть систему. Выполнение второго ограничения производится следующим образом. При исчезновении двух молекул иодистого водорода появляется по одной молекуле водорода и иода. Таким образом  $dn_{\text{HJ}}$  хоть и бесконечно малая величина, но должна быть в два раза больше чем  $dn_{\text{H}_2}$  и  $dn_{\text{J}_2}$ . Принимая это во внимание, введем следующие обозначения: исходные вещества, стоящие слева от знака равенства, поскольку они расходуются, будем брать со знаком минус. Продукты реакции – со знаком плюс. Тогда, с учетом всего вышесказанного

$$-dn_{\text{HJ}}/2 = dn_{\text{H}_2}/1 = dn_{\text{J}_2}/1 = d\xi.$$

Значение  $\xi$  именуется числом пробегов реакции.

Включим это соотношение, приводящее к тому, что система закрывается, в уравнение (2.22). Тогда для изобарно-изотермических условий

$$dG = -2\mu_{\text{HJ}} d\xi + \mu_{\text{H}_2} d\xi + \mu_{\text{J}_2} d\xi.$$

Находим минимум свободной энергии:

$$(\partial G/\partial \xi)_{P, T, \Sigma n} = -2\mu_{\text{HJ}} + \mu_{\text{H}_2} + \mu_{\text{J}_2} = 0.$$

Для условий равновесия  $2\mu_{\text{HJ}} = \mu_{\text{H}_2} + \mu_{\text{J}_2}$ .

Полученное выражение отражает следующее общее правило.

*Условия равновесия реагирующих между собой компонентов газового раствора в закрытой системе определяются равенством суммы химических потенциалов конечных продуктов сумме химических потенциалов исходных веществ, взятых со своими стехиометрическими коэффициентами, т.е. условием, когда  $\Delta G_{\text{реакц}} = 0$ .*

Используем зависимость (2.17). Тогда

$$2\mu_{\text{HJ}}^\circ + 2RT \ln P_{\text{HJ}} = \mu_{\text{H}_2}^\circ + RT \ln P_{\text{H}_2} + \mu_{\text{J}_2}^\circ + RT \ln P_{\text{J}_2}.$$

Отделим переменные и постоянные члены так, чтобы в числителе под знаком логарифма были продукты реакции:

$$RT \ln (P_{\text{H}_2} P_{\text{J}_2} / P_{\text{HJ}}^2) = 2\mu_{\text{HJ}}^\circ - \mu_{\text{H}_2}^\circ - \mu_{\text{J}_2}^\circ.$$

Как было отмечено, стандартный химический потенциал компонента газового раствора  $\mu^\circ$ , представляет собой стандартную энергию Гиббса одного моля индивидуального (чистого) газа. Поэтому можно записать:

$$RT \ln (P_{\text{H}_2} P_{\text{J}_2} / P_{\text{HJ}}^2) = 2\Delta G_{\text{HJ}}^\circ - \Delta G_{\text{H}_2}^\circ - \Delta G_{\text{J}_2}^\circ.$$

Ранее было уже показано, что для выяснения направления процесса между индивидуальными веществами необходимо определить знак разности энергии Гиббса продуктов реакции и исходных веществ. Хотя здесь исследуется не направление процесса, а условия равновесия, для унификации расчетов мы примем такую же схему. Тогда

$$\ln (P_{\text{H}_2} P_{\text{J}_2} / P_{\text{HJ}}^2) = -(\Delta G_{\text{H}_2}^\circ + \Delta G_{\text{J}_2}^\circ - 2\Delta G_{\text{HJ}}^\circ) / RT. \quad (2.23)$$

Справа от знака равенства — стандартные величины, относящиеся к чистым веществам. Их подстановка даст постоянное число. Следовательно, под знаком логарифма отношение также будет постоянным:

$$P_{H_2} P_{J_2} / P_{HJ}^2 = K_P.$$

Величина  $K_P$  называется константой равновесия реакции.

**Парциальные мольные величины.** Теперь можно оценить, насколько важным оказалось введение понятия химического потенциала. Несмотря на то, что химические потенциалы описывают поведение компонентов открытой системы, такое сочетание участвующих в реакции веществ, которое позволяет рассматривать систему как закрытую, даст возможность применить эти потенциалы для анализа термодинамических процессов.

Вспомним, что химический потенциал определяется, как частная производная  $(\partial G / \partial n_i)_{P, T, n_{j \neq i}}$ .

Но:  $G = H - TS$ . Тогда

$$(\partial G / \partial n_i)_{P, T, n_{j \neq i}} = (\partial H / \partial n_i)_{P, T, n_{j \neq i}} - T (\partial S / \partial n_i)_{P, T, n_{j \neq i}}.$$

В свою очередь  $H = U + PV$ . Поэтому

$$(\partial H / \partial n_i)_{P, T, n_{j \neq i}} = (\partial U / \partial n_i)_{P, T, n_{j \neq i}} + P (\partial V / \partial n_i)_{P, T, n_{j \neq i}}.$$

Записанные частные производные получили название парциальных мольных величин. Они обозначаются надстрочной чертой. Таким образом

$$\mu_i = \bar{H}_i - T \bar{S}_i; \quad (2.24)$$

$$\bar{H}_i = \bar{U}_i + P \bar{V}_i. \quad (2.25)$$

Все парциальные мольные величины берутся обязательно при постоянных давлениях и температуре.

Парциальная мольная энергия Гиббса ( $\bar{G}_i$ ) получила особое обозначение  $\mu_i$  и названа химическим потенциалом. Обусловлено это не только ее важностью для термодинамического анализа, но и тем, что химический потенциал обладает более широкими связями, чем те, которые относятся к остальным парциальным величинам. Убедимся в этом на примере анализа уравнения (1.30). Общая запись этого уравнения для закрытой системы задается следующим образом:  $U = f(S, V)$ . Эта общая запись позволяет представить изменение внутренней энергии, как функцию частных производных от  $S$  и  $V$ :

$$dU = (\partial U / \partial S)_{V, n} dS + (\partial U / \partial V)_{S, n} dV. \quad (2.26)$$

Выражение (2.26) полностью определяет приращение внутренней энергии закрытой системы, в которой не происходят никакие химические реакции. Все параметры вновь начнут изменяться, если систему открыть. Увеличение или уменьшение вещества системы будет сказываться на ее объеме. То же самое можно сказать об энтропии, поскольку энтропия — экстенсивная величина. Да и сама внутренняя энергия тоже зависит от количества вещества. Поэтому внутренняя энергия открытой системы, представленной одним компонентом, должна быть определена, как функция трех переменных:

$$U = \varphi(S, V, n).$$

Аналогично (2.26), полное изменение внутренней энергии будет записано выражением:

$$dU = (\partial U / \partial S)_{V, n} dS + (\partial U / \partial V)_{S, n} dV + (\partial U / \partial n)_{S, V} dn.$$

Стоящая справа после знака равенства первая производная — уже известная величина. Появление индекса  $n$  свидетельствует, что изменение внутренней энергии взято для закрытой системы, когда ее масса не изменяется. Согласно (1.30) эта производная равна абсолютной температуре. Производная во втором члене после знака равенства по тем же признакам равна давлению со знаком минус. Отсюда изменение внутренней энергии однокомпонентной открытой системы можно переписать более компактно:

$$dU = TdS - PdV + (\partial U/\partial n)_{V,S} dn. \quad (2.27)$$

Частная производная последнего справа члена отражает изменение внутренней энергии системы с изменением ее массы. В любом случае параметры  $T$  и  $P$  не зависят от массы. Даже если забыть то, что это интенсивные величины, то как частные производные они берутся при постоянной массе. В то же время  $S$  и  $V$  в открытой системе будут переменными.

Запишем теперь дифференциал определения (2.1)  $dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$ . Подставим в него дифференциал внутренней энергии для открытой системы из (2.27) :

$$dG = VdP - SdT + (\partial U/\partial n)_{V,S} dn.$$

Полученное выражение описывает изменение энергии Гиббса открытой системы. Если массу такой системы изменять при постоянных температурах и давлении, то тогда  $VdP = 0$  и  $SdT = 0$  независимо от того, как будут изменяться  $V$  и  $S$ . Поэтому

$$dG = (\partial U/\partial n)_{V,S} dn,$$

или

$$(\partial G/\partial n)_{P,T} = (\partial U/\partial n)_{V,S} = \bar{G} = \mu.$$

Как видим, парциальная свободная энергия может быть определена через производную по внутренней энергии, но при постоянных энтропии и объеме, а не давлении и температуре.

Теперь можно обобщить представления о равновесии. *Термическое равновесие определяется равенством температур во всех частях системы; механическое равновесие предполагает равенство давлений во всех частях системы. Для химического равновесия необходимо, чтобы во всех частях системы соответствующий компонент имел бы один и тот же химический потенциал.*

Определив условия равновесия компонентов, можно перейти к применению этих условий для анализа природных процессов. Примером применения знаний о газовых растворах на практике является атмосфера.

По нескольким причинам чрезвычайно важно рассмотреть условия и возможности применения термодинамики на примере атмосферы. Во-первых, строение атмосферы изучено достаточно хорошо, чтобы можно было сравнивать реальное положение вещей с расчетными данными. Именно такое сравнение позволит понять, что формальное применение термодинамики приводит к ошибочному результату. Это, возможно, послужит предостережением для необдуманного использования законов термодинамики по отношению к другим геологическим объектам. Во-вторых, познание закономерностей современного состояния атмосферы с учетом всех приводящих факторов может помочь в выработке ретроспективного взгляда на строение газовой оболочки Земли прошлых эпох. Наконец, анализ такого масштабного объекта, как атмосфера, позволит ввести еще один важный фактор — гравитационное поле, мало используемое в обычных термодинамических расчетах.

**Состояние атмосферы.** Твердая Земля окружена прозрачной оболочкой, которая своим существованием обязана влиянию гравитационного поля планеты. Благодаря ему и газообразному состоянию оболочки осуществляется быстрое выравнивание давлений на равных высотах и закономерное разрежение по мере удаления от Земли.

В современный геологический период основными элементами газовой оболочки (атмосферы), являются: азот, кислород, аргон. На их долю приходится более 99% объема. На остальные компоненты остается менее 1%. Такой химический состав не коррелирует с химическими особенностями подстилающего атмосферу твердого основания и не отражает равновесия компонентов газообразной и твердой фаз.

Азот, аргон и гелий в геохимическом отношении — инертные атмосферные компоненты. В древние геологические времена как предполагали, атмосфера была насыщена аммиаком. Содержание аммиака в равновесных условиях зависит от содержания азота и водорода. Исходя из нынешнего содержания водорода и азота в атмосфере, количество аммиака не может создать парциального давления, превышающего 0,203 Па у поверхности Земли. Для увеличения этого значения необходимо существенно повысить содержание водорода. Однако, сам водород является временным компонентом атмосферы. В земных условиях этот газ довольно быстро диссипирует в мировое пространство. Тем не менее восстановительный характер атмосферы, который мог быть на ранних этапах истории Земли, оказался бы более согласованным с особенностями горных пород суши. В этом смысле предположение, что первичная атмосфера содержала много аммиака и водорода, являлось в какой-то степени оправданным. Со значительно меньшей долей уверенности можно утверждать саму аргументацию этого предположения.

Аргон — газ, который образуется главным образом из калия земной коры в результате радиоактивного распада  $K^{40}$ . Его содержание в атмосфере все время возрастает с момента возникновения Земли. На этом явлении основан один из методов определения возраста Земли.

Гелий образуется при радиоактивном распаде тория, урана и их продуктов со скоростью  $1,75 \cdot 10^6$  атомов на  $см^2/с$  [46]. В нынешней атмосфере количество этого газа равно примерно  $2,8 \cdot 10^{18}$  грамм. Если возраст Земли принять равным  $4,5 \cdot 10^9$  лет, то гелия должно было бы накопиться почти на порядок больше.

Следующим по содержанию за азотом газом атмосферы является кислород. В отличие от азота, аргона и гелия это активный компонент, взаимодействующий с литосферой в течение всей истории Земли. Полагают, что этот газ, как компонент атмосферы, начал появляться в уже сформированной газовой оболочке в результате процессов фотосинтеза. Но по своему изотопному составу нынешний кислород атмосферы оказывается более тяжелым, чем тот, который сейчас выделяется при фотосинтезе [36]. По этой причине считать весь атмосферный кислород образованным за счет процессов жизнедеятельности неоправданно.

По данным, приведенным Н.П. Семененко [34], масса углерода биосферы, включая уголь, нефть и битумы составляет  $1,148 \cdot 10^{19}$  г или  $1,9 \cdot 10^{18}$  молей. Если взять крайний случай и сделать пересчет углерода на образование насыщенного углеводорода—метана, то окажется, что для создания моля такого соединения с участием воды должен освободиться моль кислорода. Современная атмосфера содержит  $3,8 \cdot 10^{19}$  молей кисло-

рода. Видимо, какая-то часть этого газа должна была возникнуть вне связи с живой материей. Первоначально кислород, вероятно, поступал в атмосферу, как продукт разложения воды и диссипации водорода в мировое пространство. Кислород, возникавший таким путем, расходовался на окисление некоторых компонентов атмосферы и твердой оболочки Земли. В частности, если бы атмосфера была насыщена аммиаком, то реакция



приводила бы к полному удалению кислорода. Информация предыдущего раздела позволяет это рассчитать. Для указанной реакции равновесие наступит при условии

$$4\mu_{\text{NH}_3} + 3\mu_{\text{O}_2} = 2\mu_{\text{N}_2} + 6\mu_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Аналогично тому, как составлено уравнение (2.23), находим:

$$\ln\left(\frac{P_{\text{N}_2}^2 P_{\text{H}_2\text{O}}^6}{P_{\text{NH}_3}^4 P_{\text{O}_2}^3}\right) = -(6\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ + 2\Delta G_{\text{N}_2}^\circ - 4\Delta G_{\text{NH}_3}^\circ - 3\Delta G_{\text{O}_2}^\circ) / RT.$$

После подстановки табличных данных и расчетов получаем результат для  $t = 25^\circ\text{C}$

$$\frac{P_{\text{N}_2}^2 P_{\text{H}_2\text{O}}^6}{P_{\text{NH}_3}^4 P_{\text{O}_2}^3} = 10^{22.9}.$$

Как будет показано далее, в равновесии с водой  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,031$  атм.

Тогда  $P_{\text{H}_2\text{O}}^6 \approx 9 \cdot 10^{-10}$ . Отсюда следует.

$$P_{\text{O}_2} = 10^{-7.9} \sqrt[3]{(P_{\text{N}_2} / P_{\text{NH}_3}^2)^2}.$$

Принимая, что общее давление равно 1 атм, можно оценить возможные количества  $\text{O}_2$ . Когда давление его исчезающе мало, то  $P_{\text{O}_2} = 10^{-7.9} \sqrt[3]{[0,97 - P_{\text{NH}_3}] / P_{\text{NH}_3}^2}$ . При увеличении давления  $P_{\text{O}_2}$  до значимой величины, уменьшается коэффициент 0,97. В любом из этих случаев содержание аммиака будет менее  $10^{-100}$  атм, т.е. кислород и аммиак не сосуществуют.

Докембрийские окисные железные руды свидетельствуют не в пользу аммонийной атмосферы того периода. Сейчас кислород — один из основных газов атмосферы. Состав атмосферы у поверхности Земли приведен в табл. 2.6. По отношению компонентов, которые выделены в раздел квазипостоянных, — данные таблицы репрезентативны для всех областей Земли. На климатические условия большое влияние оказывают примеси, количество которых в атмосфере переменено.

Наиболее неравномерно распределен углекислый газ. Р.Флигль и Дж.Бундзингер [44] отмечают, что в разных местах диапазон колебаний  $\text{CO}_2$  находится в пределах 0,01—0,1 об.%. Однако, если исключить мелкие аномалии, то диапазон колебаний его в приземной атмосфере сузится и вырисуются определенные закономерности распределения этого газа, отраженные на рис. 2.4. При среднем содержании углекислого газа на Земном шаре, равном 0,031%, колебания его в общем укладываются в пределы 0,0317—0,0309%. Наибольшие годовые изменения при этом происходят в Арктике.

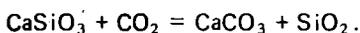
Углекислый газ — компонент воздушной оболочки, содержание которого также регулируется процессами жизнедеятельности. Как и кислород, углекислый газ представляет собой активный компонент атмосферы, реагирующий с горными породами и определяющий активную реакцию воды. В отличие от кислорода поглощение углекислого газа доминирует над процессами, приводящими к его появлению в атмосфере. Углекислый газ — основной строительный материал автотрофных организмов. У гетеротрофов это продукт диссимиляции. Тем не менее и у этих организмов процесс

Таблица 2.6

Химический состав сухого атмосферного воздуха [29, с. 34]

Газ	Молекулярный вес	Объемная концентрация
<b>Квазипостоянные компоненты</b>		
Азот	28,016	78,110 ± 0,004
Кислород	31,9986	20,953 ± 0,001
Аргон	39,942	0,934 ± 0,001
Неон	20,182	(18,18 ± 0,04) · 10 <sup>-4</sup>
Гелий	4,003	(1,24 ± 0,004) · 10 <sup>-4</sup>
Криптон	83,80	(1,14 ± 0,01) · 10 <sup>-4</sup>
Ксенон	131,3	(0,087 ± 0,001) · 10 <sup>-4</sup>
Водород	2,016	0,5 · 10 <sup>-4</sup>
Метан	16,043	2 · 10 <sup>-4</sup>
Закись азота	44,015	(0,5 ± 0,1) · 10 <sup>-4</sup>
<b>Термодинамические активные примеси</b>		
Вода	18,005	0—7
Двуокись углерода	44,009	0,01—0,1 (в ср. 0,032)
Озон	47,998	0—10 <sup>-4</sup> (в ср. 4 · 10 <sup>-5</sup> )
Двуокись серы	64,064	0—10 <sup>-4</sup>
Двуокись азота	46,007	0—2 · 10 <sup>-6</sup>

жизнедеятельности связан с превалированием закрепления углерода по сравнению с его выделением в форме углекислого газа. Захоронение органического вещества при осадкообразовании — это, по существу, захоронение углекислого газа. По мнению А.Р.Вегенера [6], общее количество углекислого газа до начала его ассимиляции растениями или связывания в известняки было таковым, что у поверхности Земли атмосферное давление должно было составлять 10 атм. Имеется другое мнение [4], согласно которому давление CO<sub>2</sub>, по-видимому, никогда не могло быть особенно большим. Повышение давления CO<sub>2</sub> создало бы предпосылки для протекания реакции Юри:



Волластонит здесь взят как обобщенный силикат. В последующем, когда будут рассмотрены гетерогенные равновесия, можно будет рассчитать, что для формального осуществления этой реакции слева направо необходимое парциальное давление CO<sub>2</sub> составит примерно 1,5 · 10<sup>-21</sup> атм — величину, во много раз меньшую, чем в современной атмосфере.

От содержания углекислого газа в воздухе зависит абсорбция солнечной энергии. На этом основании С.Аррениусом была предложена “углекислотная” гипотеза колебания климата.

Помимо углекислого газа на свойства атмосферы большое влияние оказывают еще два микрокомпонента. Это озон и водяной пар. Даже следы этих газов интенсивно поглощают инфракрасное излучение Земли и влияют на температуру атмосферы. В свою очередь от температуры атмосферы зависит величина удержания в ней водяного пара. Неограниченным источником пара является мировой океан.

Особенности применения термодинамических постулатов с учетом гравитационного поля. Исследуя направление процессов в системе, обычно пренебрегают полем тяготения. С точки зрения химика такое пренебрежение оправдано: как бы система ни была велика, в условиях химического произ-

водства она, по существу, вся находится на одном гравитационном уровне. Геолог не всегда может быть удовлетворен подобным подходом. Рассматривая такие объекты Земли, как атмосфера или океан в целом, приходится иметь дело с протяженными однородными системами, разные участки которых находятся в разных точках гравитационного поля. Разные гравитационные уровни энергетически отличны. Это должно накладывать свои особенности на применение, по крайней мере, первого закона термодинамики. Выясним смысл этих особенностей на простом примере.

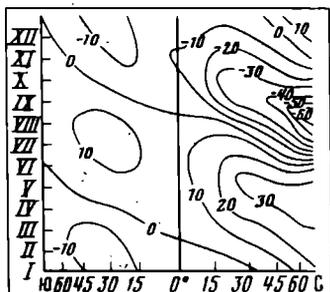


Рис. 2.4. Содержание  $\text{CO}_2$  в воздухе в зависимости от широты и времени года. Отклонения от средней величины 0,03145 в десятных долях процента [46]

Представим, что система состоит из одинаковых брусков свинца. Будем прикладывать эти бруски друг к другу, формируя из них единую "свинцовую" систему. На создание такой системы необходимо затратить работу, связанную с перемещением разрозненных брусков в единый комплекс. Если система формируется в условиях невесомости, то работа по перемещению бруска не зависит от его удаленности от системы и будет всегда одной и той же. В этом случае каждый брусок энергетически равноценен.

Теперь допустим, что мы создаем такую же систему в поле тяготения. Здесь энергия, приложенная к тому или иному бруску для его перемещения, окажется различной. Она зависит от первоначального положения бруска в пространстве и того места, которое он займет в системе. Для оценки этих условий будем считать, что каждый брусок перемещается от уровня моря и последовательно накладывается друг на друга. Тогда работу по перемещению каждого бруска в гравитационном поле можно подсчитать по известному уравнению механики  $W = mgh$ , где  $m$  — масса,  $g$  — ускорение свободного падения, а  $h$  — высота от уровня моря. В такой системе, представляющей собой свинцовый столб, направленный по нормали к Земле, верхний и нижний бруски энергетически неравноценны в силу различия работы, затраченной на перемещение каждого из них от условного уровня. Чем выше от условного уровня располагаются элементы системы в гравитационном поле, тем в большем количестве способны они отдать энергию при возвращении назад на нулевой уровень.

Увяжем этот вывод с первым законом термодинамики. Будем мысленно бросать бруски свинца с разной высоты на нулевой уровень. Чем с большей высоты был сброшен брусок, тем более горячим он окажется при ударе. По количеству выделившейся теплоты можно судить и о том, с какой высоты сброшен брусок. Так как внутренняя энергия не зависит от положения тела в гравитационном поле, то остается утверждать, что количество выделившейся теплоты эквивалентно выполненной работе над окружающей средой при ударе.

Усложним пример тем, что бруски могут иметь разную температуру и при перемещении на нулевой уровень их температура также должна изме-

няться. В этом случае, будет изменяться и внутренняя энергия. Тогда  $\delta Q = dU - mgdh$ . Знак минус поставлен по следующей причине. Когда обсуждался вопрос со знаками, было принято, что энергия, поступающая в систему посредством теплопередачи, берется со знаком плюс, а энергия, поступающая любым другим путем — со знаком минус. Если начальный уровень системы обозначить символом 0, то всегда  $\Delta h > 0$  при  $h > 0$ . Выражение  $mgdh > 0$  свидетельствует, что система, поднимаясь над нулевым уровнем, получает энергию. Согласно принятому условию эта величина должна быть взята со знаком минус.

Обобщим этот пример на такую систему, которая может еще сама выполнять работу расширения (расходовать энергию). Тогда с учетом того, что система имеет возможность перемещаться в гравитационном поле Земли, полный баланс энергии, согласно первому закону термодинамики, должен быть записан так:  $\delta Q = dU - mgdh + PdV$ .

Обратим внимание еще раз, что при увеличении объема система отдает энергию. Поэтому перед произведением  $PdV$  стоит знак плюс. Перемещение системы над условным уровнем по нормали гравитационного поля увеличивает ее энергию. Поэтому перед произведением  $mgdh$  стоит знак минус.

Учтем, что  $m = \sum n_i M_i$ , где  $n_i$  — число молей компонента  $i$ , а  $M_i$  — его молекулярный вес. Применительно к обратимым условиям для однокомпонентной системы получим следующее выражение:

$$TdS = dU + PdV - nMgdh. \quad (2.28)$$

Это выражение, по существу, расширенный вариант основного уравнения термодинамики (1.30). Оно применимо к условиям, при которых уже нельзя пренебречь положением отдельных частей системы в гравитационном поле. В процессе установления равновесия обратимым путем часть энергии системы или окружающей среды может быть использована на выполнение максимальной работы. Эта часть по абсолютной величине равна энергии Гиббса. Сравним с этой системой точно такую же систему, но расположенную на высоте  $h$  от нее по нормали гравитационного поля. При опускании системы с высоты  $h$  на нулевой уровень появится дополнительная энергия, обусловленная уменьшением потенциальной энергии системы. Эта дополнительная энергия может быть использована для выполнения дополнительной работы. Таким образом,  $\Delta G$  системы на нулевом уровне и  $\Delta G$  точно такой же системы, но расположенной на уровне  $h$ , окажутся различными, если за ними следить с одного и того же уровня. Оформим эти заключения формульно. Для этого продифференцируем выражение (2.1) и используем его в комбинации с расширенным основным законом для закрытой системы (2.28). Тогда

$$dG = nMgdh + VdP - SdT. \quad (2.29)$$

Очевидно в однокомпонентной системе изменение энергии Гиббса с удалением от центра гравитационного поля при постоянстве прочих параметров определится зависимостью

$$\left(\frac{\partial G}{\partial h}\right)_{P, T, n} = nMg. \quad (2.30)$$

Допустим, что однокомпонентная система имеет большую протяженность по нормали гравитационного поля и все ее части равновесны между собой. Согласно второму закону термодинамики условие устойчивого равновесия закрытой системы предполагает одинаковое значение энергии Гиббса в любой ее точке. Этого условия вполне достаточно: так как в системе не протекают никакие химические реакции, нет смысла усложнять задачу и искать минимум свободной энергии.

Условие одинаковости энергии Гиббса во всех точках обозначает, что при сравнении любых соседних участков системы, отличающихся своими температурами, давлениями и координатами, в гравитационном поле при равновесии  $dG = 0$ . Тогда из уравнения (2.29) получаем:  $nMgdh + VdP - SdT = 0$ . Если вдобавок температура во всей системе одна и та же, то тогда

$$nMgdh + VdP = 0. \quad (2.31)$$

Для идеальных газов в изотермических условиях из (1.1) следует:  $PdV = -VdP$ . Очевидно, систему в гравитационном поле, представленную идеальным газом и равновесную во всех точках, можно охарактеризовать следующим образом  $nMgdh = PdV$ .

Это означает, что при опускании части системы с высоты  $h$  на нулевой уровень в изотермических условиях, вся потенциальная энергия будет расходоваться на выполнение работы расширения. Общее изменение энергии Гиббса при этом окажется равным нулю. Обращает внимание, что эти выводы действительны только для закрытой однородной системы, поскольку удаление или приобретение системой массы должно дополнительным образом влиять на ее энергию Гиббса.

Для идеальных газов состояние системы описывается уравнением Клапейрона—Менделеева. Подставим в уравнение (2.31) объем из уравнения идеальных газов. Тогда

$$dP/P = - (Mg/RT) dh. \quad (2.32)$$

Это выражение известно под названием барометрической формулы или основного уравнения статики атмосферы. Приведенный здесь вывод отличается от того, который обычно дается в физике. Но именно этот вывод показывает силу термодинамики и свидетельствует о том, что в основе всех явлений природы лежат одни и те же фундаментальные законы.

Для интегрирования выражения (2.32) примем, что при  $P = P^0$ ,  $h = 0$ . Тогда

$$P = P^0 \exp[-(Mg/RT)h]. \quad (2.33)$$

Так как идеальные газы ведут себя независимо, то уравнение (2.33) применимо также для расчета изменения парциального давления любого компонента газовой смеси, взятого отдельно. Для системы, состоящей из нескольких газов, можно записать

$$P = P_1 + P_2 + \dots + P_n = P_1^0 \exp(-M_1g/RT) + P_2^0 \exp(-M_2g/RT) + \dots \\ \dots + P_n^0 \exp(-M_n g/RT).$$

В качестве  $P^0$  используем парциальные давления газов у земли. Тогда давление на любой высоте  $T = 298,15$  К определится формулой  $P = \sum P_i^0 \exp(-3,956 \cdot 10^{-3} M_i h)$ . Здесь  $M_i$  — молекулярная масса данного газа в кг, а  $h$  — высота в м. Пользуясь формулой (2.33), можно подсчитать, каким должно быть распределение газов на любой высоте, исходя из реального состава атмосферы у уровня моря.

Этот же вывод целесообразно получить более точным способом. Для этого рассмотрим упрощенную модель газовой атмосферы так, если бы она состояла только из двух газов 1 и 2. Из (2.29) следует, что для изотермических условий

$$dG = VdP + mgdh. \quad (2.34)$$

Согласно (2.13) общий объем системы может быть представлен следующим образом:

$$V = (n_1 + n_2) RT/P, \quad (2.35)$$

где  $n_1$  и  $n_2$  — переменные на каждом уровне  $h$ , но в сумме дающие постоянную величину.

чину. Только в этом случае  $V$  и  $P$  сами выступают, как зависимые переменные. Действительно, продифференцируем это уравнение по общим правилам. Тогда

$$dV = (dn_1 + dn_2) RT/P + (n_1 + n_2) dP RT/P^2,$$

когда  $n_1 + n_2 = n$ , где  $n = \text{const}$ , то  $dn_1 = -dn_2$ . Первый член справа от знака равенства сокращается и интегрирование вновь дает (2.35).

Для закрытой системы, движущейся в гравитационном поле без изменения энергии Гиббса, вместо (2.34) можно записать:

$$(n_1 M_1 + n_2 M_2) g dh = -(n_1 + n_2) (RT/P) dP.$$

После преобразований получаем

$$dP/P = -(X_1 M_1 + X_2 M_2) (g/RT) dh. \quad (2.36)$$

Уравнение (2.36) позволяет рассматривать ряд закрытых систем с одинаковым количеством молей газа, наложенных друг на друга по нормали гравитационного поля и обладающих одной и той же энергией Гиббса. Мольные доли у таких систем ( $X_1$  и  $X_2$ ) могут меняться произвольным образом. Это вносит некоторую неопределенность. Возьмем две такие системы и наложим их друг на друга по нормали гравитационного поля. Несмотря на то, что общая энергия Гиббса каждой из них одна и та же, мы не можем утверждать равенство соответствующих химических потенциалов. Поэтому, если эти системы соединить в одну, начнется перемещение компонентов и энергия Гиббса такой объединенной системы будет изменяться. Для того чтобы этого не произошло, нужно согласовать между собой мольные доли по крайней мере одного из компонентов для различных уровней гравитационного поля. Будем считать, что в объединенной системе химический потенциал первого компонента зависит от парциального давления и координат в гравитационном поле. Тогда, для изотермических условий  $\mu_1 = f(P_1, h)$ . Очевидно

$$d\mu_1 = (\partial\mu_1/\partial P_1)_h dP_1 + (\partial\mu_1/\partial h)_{P_1} dh.$$

Так как эта объединенная система закрыта и компоненты не реагируют между собой, то равновесное состояние для первого компонента определяется условием  $d\mu_1 = 0$ . Рассмотрим значение каждой производной. По определению  $\mu_1 = (\partial G/\partial n_1)_{P, T}$ .

$$(\partial\mu_1/\partial P_1)_h = [\partial (\partial G/\partial n_1)_{P, T} / \partial P_1]_h = [\partial (\partial G/\partial P_1)_{P, T} / \partial n_1] = \partial V/\partial n_1 = \bar{V}_1.$$

Аналогичным образом можно выяснить, что  $(\partial\mu_1/\partial n)_{P_1} = M_1 g$ . Тогда для равновесных условий  $\bar{V}_1 dP_1 = -M_1 g$ . Парциальный объем данного газа, находящегося в газовом растворе равен общему объему газовой смеси. Для одного моля, согласно (2.14),  $\bar{V}_1 = RT/P_1$ .

Отсюда равновесие первого компонента в двух соединенных между собой системах, расположенных на разных уровнях гравитационного поля, определяется условиями  $dP_1/P_1 = (M_1 g/RT) dh$ . С другой стороны известно, что  $P_1 = P X_1$  и  $dP = P dX_1 + X_1 dP$ . Объединим эти два равенства:  $dP_1/P_1 = dX_1/X_1 + dP/P$ . Тогда  $dP/P = -M_1 g/RT - dX_1/X_1$ . Эта зависимость отражает минимизацию энергии Гиббса при распределении компонентов в гравитационном поле, как функцию общего давления. Приравняем полученную зависимость к (2.36) по общему давлению. Тогда  $(M_1 g/RT) dh + dX_1/X_1 = (X_1 M_1 + X_2 M_2) (g/RT) dh$ .

Теперь мольную долю второго компонента выразим через мольную долю первого компонента, произведем разделение переменных и придем к интегрируемому выражению

$$\int_{X_1^0}^{X_1} \frac{dX_1}{X_1(1-X_1)} = - \frac{(M_1 - M_2)}{RT} g \int_0^h dh; \quad \frac{X_1}{X_2} = \frac{X_1^0}{X_2^0} \exp \left[ - \frac{(M_1 - M_2)}{RT} gh \right].$$

Здесь  $X_1^0$  и  $X_2^0$  — мольные доли первого и второго компонентов на уровне, для которого  $h = 0$ ,  $X_1$  и  $X_2$  — мольные доли на уровне  $h$ . Это выражение легко преобразуется к виду

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{P_1^0}{P_2^0} \exp \left[ - \frac{(M_1 - M_2)}{RT} gh \right].$$

Это же выражение в свою очередь — ничто иное, как отношение двух уравнений (2.33), взятых для смеси, состоящей из двух газов. Такой длинный вывод выражения, которое можно легко получить, как отношение двух уравнений (2.33), оправдан следующими причинами.

Т а б л и ц а 2.7

Теоретическое распределение газов атмосферы

Высота, м	Содержание газа, в %						Общее давление, атм.
	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Ar	Ne	He	H <sub>2</sub>	
0	78,11	20,95	0,934	$1,82 \cdot 10^{-3}$	$5,24 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	1
100	78,14	20,92	0,930	$1,82 \cdot 10^{-3}$	$5,29 \cdot 10^{-4}$	$5,05 \cdot 10^{-5}$	0,9886
1000	78,40	20,70	0,889	$1,88 \cdot 10^{-3}$	$5,79 \cdot 10^{-4}$	$5,56 \cdot 10^{-5}$	0,8918
10000	80,87	18,53	0,602	$2,57 \cdot 10^{-3}$	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$1,45 \cdot 10^{-4}$	0,3189
20000	83,27	16,34	0,388	$3,62 \cdot 10^{-3}$	$3,74 \cdot 10^{-3}$	$4,04 \cdot 10^{-4}$	0,1022
50000	89,22	10,60	0,099	$8,51 \cdot 10^{-3}$	$6,72 \cdot 10^{-2}$	$9,52 \cdot 10^{-3}$	$3,526 \cdot 10^{-5}$
80000	88,45	9,51	0,034	$4,46 \cdot 10^{-2}$	1,676	0,299	$8,830 \cdot 10^{-5}$
100000	85,65	4,99	0,009	$4,42 \cdot 10^{-2}$	7,696	1,504	$1,403 \cdot 10^{-5}$

Несмотря на то, что атмосфера простирается до бесконечности, закономерности распределения газов в ней описываются постулатами, применимыми для закрытой системы. Иными словами, если речь идет не о стационарном, а равновесном состоянии, то всегда можно найти способ описать природный объект, как закрытую систему.

Теоретический состав атмосферы, как функция высоты, рассчитанный по формуле (2.33), дан в табл. 2.7.

**Строение атмосферы и ее масса.** Неожиданным оказалось, что действительное распределение газов атмосферы по высоте не согласуется с теоретической моделью. Состав воздуха остается неизменным по крайней мере до высоты 80 км. Описание такой модели с помощью термодинамики, не учитывающей гравитационное разделение и перепад давлений, кажется более близким действительности, хотя и не верным. Можно ли говорить о том, что термодинамическое описание такого объекта, как атмосфера, невозможно? Отнюдь нет. Термодинамическое описание позволяет создать идеальную модель, согласующуюся с законами природы. Отклонения от этой модели свидетельствуют о влиянии посторонних энергетических факторов, не учтенных в идеальной модели. Часто, применяя идеальную модель, как раз и удается выявить и проанализировать посторонние факторы.

Оказалось, что под влиянием энергетического обмена, который существует между Солнцем и Землей, скорость перемешивания газов атмосферы опережает термодинамический эффект их разделения. Скорость диффузии начинает превышать эффект перемешивания на высоте около 105 км. Приведем данные о времени разделения газов атмосферы для одного из наиболее легких и одного из наиболее тяжелых компонентов на разных высотах (табл. 2.8). Для завершения полного диффузионного разделения всей атмосферы потребовалось бы около 30 000 лет [12].

Примем среднее значение температуры атмосферы равным температуре стандартной атмосферы — 288К; ускорение силы тяжести равно  $9,80665 \text{ м/с}^2$ ; молекулярная масса воздуха — 28,966 г; универсальная газовая постоянная —  $8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ . Тогда, в соответствии с (2.33)  $P = \exp(-1,886 \cdot 10^{-4} h)$ . Из этого уравнения, как и из (2.34), очевидно, что верхнюю границу атмосферы установить невозможно: давление асимптотически будет приближаться к нулю по мере приближения  $h$  к бесконечности. Несмотря на это, массу атмосферы определить можно.

На уровне моря давление равно 1 атм. Это значит, что столб воздуха, уходящий в бесконечность, поперечным сечением у своего основания, равным  $1 \text{ м}^2$ , давит с силой на это основание  $1,013 \cdot 10^5 \text{ Н}$ . Так как  $F = mg$ , 94

Таблица 2.8

Время разделения гелия и углекислоты на разных высотах [46]

Высота, км	Время разделения		Высота, км	Время разделения	
	гелий	углекислый газ		гелий	углекислый газ
80	14 лет	50 лет	160	4,8 ч	17 ч
120	34 дня	130 дней	200	2 мин	8 мин

то  $m = 1,013 \cdot 10^5 / 9,80665 = 1,033 \cdot 10^4$  кг. Примем радиус Земли равным  $6371 \cdot 10^3$  м. Тогда атмосфера, которая покрывает всю Землю, будет иметь массу  $m = 1,033 \cdot 10^4 \cdot 4 \cdot 3,14 (6371 \cdot 10^3)^2 = 5,27 \cdot 10^{18}$  кг.

Легко найти, что при распространении среднего химического состава атмосферы, приведенного в табл. 2.6. на всю газовую оболочку Земли, весовые содержания компонентов распределяются следующим образом:

Азот	$3,98 \cdot 10^{18}$ кг	Аргон	$0,068 \cdot 10^{18}$ кг
Кислород	$1,22 \cdot 10^{18}$ кг	Углекислый газ	$2,4 \cdot 10^{15}$ кг

В осадочных породах захоронено значительное количество углекислого газа. По данным различных исследователей, эта величина составляет  $4 \cdot 10^{20}$  кг [12] или колеблется в пределах  $1 \cdot 10^{19} - 2,7 \cdot 10^{19}$  кг [36]. Примем цифру  $1 \cdot 10^{20}$  кг. Если бы весь этот углекислый газ выпустить в атмосферу, то у ее поверхности было бы создано давление  $P = 1 \cdot 10^{20} \cdot 9,807/4 \cdot 3,14 (6371 \cdot 10^3)^2 = 1,9 \cdot 10^5$  Па = 18,98 атм. При использовании значения  $\text{CO}_2 = 2,7 \cdot 10^{19}$  кг, эта величина составила бы 5 атм.

Используя барометрическую формулу и приведенный выше метод расчета, довольно просто показать, что начиная с высоты 10 км от поверхности Земли, уходящий в бесконечность слой воздуха имеет массу  $1,61 \cdot 10^{18}$  кг. Сравнивая эту цифру с массой всей атмосферы, можно видеть, что в слое, примыкающем к Земле до высоты 10 км, сосредоточено 70% атмосферы. Слой толщиной 30 км включает уже около 99% атмосферы.

Оставаясь благодаря перемешиванию однородной, атмосфера Земли по физическим особенностям делится на несколько концентрических оболочек. Нижняя оболочка именуется тропосферой. По мере удаления от Земли в тропосфере отмечается понижение температуры. Благодаря этому тропосфера характеризуется особенно неустойчивым динамическим состоянием. Здесь часть тепловой энергии переходит в кинетическую, создавая условия для интенсивного перемешивания воздуха. Все изменения, которые ощущаются на поверхности Земли и именуются "погодой", происходят, главным образом, в области тропосферы. Если бы понижение температуры атмосферы экстраполировать за пределы тропосферы, оставив тот же самый закон, то, как свидетельствуют расчеты Гельмгольца, на высоте 27–28 км был бы достигнут абсолютный нуль и атмосфера бы исчезла [6]. В действительности падение температуры прекращается на высоте 10–17 км. С этого момента начинается переходная область с постоянной температурой, именуемая тропопаузой.

Тропосфера переходит в следующую оболочку – стратосферу. В нижней части стратосферы температура остается низкой до высоты 25–35 км. Затем постепенно повышается, достигая таких же пределов, как и у поверхности Земли. Это повышение температуры связано с повышенным содер-

Таблица 2.9

Время ускользания газов Земли в годах [46]

Газ	T, K		
	500	1000	2000
H	$2,4 \cdot 10^7$	$3,6 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^3$
He	$4,2 \cdot 10^{2,5}$	$4,0 \cdot 10^{1,3}$	$2,4 \cdot 10^7$
O	$10^{1,05}$	$10^{0,1}$	$10^{2,5}$

жанием озона, задерживающего часть солнечной энергии. Увеличение озона не изменяет соотношение основных компонентов атмосферы: состав воздуха здесь остается таким же, как и у поверхности Земли. Концентрация озона и атомарного кислорода, поддерживаемая фотохимическими реакциями, даже в области озоносферы очень низка. Если, начиная от поверхности Земли и кончая высотой 60–70 км, где еще обнаруживаются следы озона, собрать этот газ в сферический слой и сжать до давления 1 атм, то толщина такого слоя окажется равной 0,5 см. Общая масса озона составляет  $3,2 \cdot 10^{12}$  г, что в 750 раз меньше массы углекислого газа. Температурные условия, существующие в стратосфере, неблагоприятны для перемешивания воздуха. Однако, отсутствие гравитационного разделения его компонентов свидетельствует, что перемешивание происходит. Хотелось бы еще раз подчеркнуть, вывод о перемешивании делается на основании отклонения от идеальной термодинамической модели, в чем как раз и видна ее полезность.

На высоте около 50 км отмечается зона стратопазузы, которую покрывает мезосфера. Мезосфера характеризуется новым понижением температуры в сторону удаления от поверхности Земли, но состав воздуха остается прежним.

Изменения в соотношении компонентов атмосферы начинаются с высоты 82–85 км. Это так называемая зона мезопазузы. За ней следует ионосфера. Температура здесь резко возрастает и на удалении 250 км от поверхности Земли достигает 2000 К. В ионосфере распадается углекислый газ, появляются кислород и гидроксил. Возникает сильная ионизация атомов и молекул. Скорость диффузии превышает скорость перемешивания и картина распределения компонентов постепенно приближается к теоретической, предписываемой термодинамикой. Легкие газы занимают доминирующее положение в более удаленных оболочках, а тяжелые концентрируются в оболочках, расположенных ближе к Земле. В направлении от Земли увеличивается концентрация кислорода, а концентрация азота уменьшается. Вместе с увеличением концентрации кислорода нарастает его ионизация. Выше 110 км почти весь кислород находится в атомарном состоянии. За пределами 500 км от поверхности Земли атомарный кислород уступает свое место гелию и водороду, как более легким газам. Благодаря высоким энергиям, получаемым атомами гелия и водорода, и малой плотности газа, все больше исключается столкновение атомов. Атомы получают такие скорости, которые позволяют преодолевать поле тяготения (скорость ускользания), что приводит к потере Землей легких газов. Высота, с которой начинается ускользание, именуется уровнем диссипации. Время полного ускользания некоторых газов приведено в табл. 2.9.

Если возраст Земли оценивать в  $4,5 \cdot 10^9$  лет, то из атмосферы удалось водорода примерно в три раза больше, чем определяется сейчас. Зем-

ная атмосфера должна была потерять весь свой гелий и его обнаружение объясняется только пополнениями, представляющими собой следствие радиоактивного распада минералов.

**Отличия реального и идеального газов.** Для анализа атмосферы, как примера газового раствора, было использовано уравнение состояния идеального газа. На этом уравнении основывается обычно решение большинства практических задач. Однако в определенных условиях при приложении к реальным газам уравнения (2.10) и (2.17) приводят к неверным результатам и не объясняют опытных данных. Продемонстрируем это на некоторых примерах.

Построенное по уравнению (1.5) в координатах  $P-V$  семейство изотерм представляет собой серию гипербол, расположенных симметрично относительно прямой  $P = v$ . Из производной уравнения (1.5) следует

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -RT/v^2. \quad (2.37)$$

Это значит, что все гиперболы в точке пересечения с прямой имеют угол, равный  $45^\circ$ . Действительно, совместное решение уравнений  $Pv = RT$  и  $P = v$ , приводит к результату  $RT/v^2 = 1$ . И следовательно в точке  $P = V$ ;  $(\partial P/\partial V)_T = 1$ . Левее линии  $P = V$  угол наклона изотерм всегда больше  $45^\circ$ . Особенности частей гипербол, расположенных правее линии  $P = V$ : при одном и том же давлении более высокотемпературные гиперболы спадают круче к оси абсцисс, чем низкотемпературные. Но никогда, ни у одной из этих гипербол тангенс угла наклона не будет равным нулю. Гиперболы асимптотически приближаются к своим осям, а сам угол монотонно изменяется от точки, приближенной к оси ординат, до точки, приближенной к оси абсцисс. Семейство таких гипербол математики называют прямоугольными. Для идеальных газов в соответствии с уравнением Клапейрона—Менделеева при конечных  $V$  и  $T$  можно записать  $0 < (\partial P/\partial V)_T = -RT/v^2 < \infty$ . У каждого реального газа, в отличие от идеальных газов, имеется изотерма, на которой расположена точка, отвечающая условиям:  $(\partial P/\partial V)_T = 0$  при конечных значениях  $V$  и  $T$ . Вторая производная в этой точке тоже равна нулю. У идеальных же газов повторное дифференцирование выражения (2.37) дает следующее решение:  $(\partial^2 P/\partial V^2)_T = 2RT/v^3$ , что никак не может быть равным нулю при конечных значениях  $V$  и  $T$ . Точка, появляющаяся на изотерме реальных газов и удовлетворяющая условию

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0, \quad (2.38)$$

является весьма примечательной. Она свидетельствует о появлении перегиба на изотерме. Сам же перегиб отражает то, что в этой точке газ переходит в другую фазу и перестает существовать, как газ. Все более высокотемпературные изотермы не имеют таких точек в любом диапазоне температур и давлений. Поэтому газ при таких температурах приближенно может быть описан уравнением идеального газа. Все более низкотемпературные изотермы по уравнению с той, на которой появилась эта замечательная точка, имеют уже целую область, соответствующую (2.38). Температуру той изотермы, на которой появилась точка перегиба, описываемая производными (2.38), именуют критической температурой. Поскольку речь идет о точке в координатах  $P - V$ , то ей должно соответствовать единственное значение давления и единственное значение объема, которые именуются соответственно критическими давлением и объемом. Превращение газа в жидкость не предусмотрено уравнением Клапейрона—Менделеева.

Интересный эффект обнаруживается у реальных газов при их пропускании под давлением через узкое отверстие. Этот, так называемый дроссель-

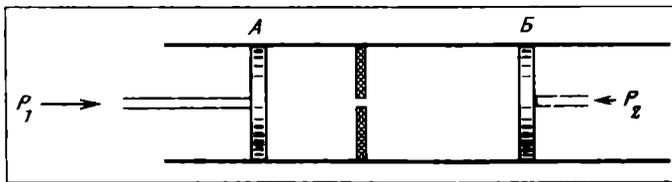


Рис. 2.5. Модель, демонстрирующая эффект Джоуля—Томпсона

эффект или эффект Джоуля—Томпсона, иллюстрируется рис. 2.5. Слева от диафрагмы с узким отверстием газ находится под давлением  $P_1$  и занимает объем  $V_1$ . Проходя через диафрагму, этот газ будет испытывать сопротивление и расходовать часть своей энергии. Постоянство давления на поршень  $A$  создается благодаря этому сопротивлению. После выхода из-за диафрагмы газ может быть удержан поршнем  $B$  под постоянным, но уже меньшим давлением. Продавив объем  $V_1$  через диафрагму, тем самым мы произведем работу над газом  $P_1 V_1$ . После истечения через диафрагму газ совершит работу над окружающей средой, равную  $P_2 V_2$ . Энергия, растроченная на преодоление сопротивления диафрагмы, может быть рассчитана следующим образом:  $W = P_1 V_1 - P_2 V_2$ . Если процесс проводить адиабатически, то совершения 1 газом работа будет равна потере им части внутренней энергии:  $W = -\Delta U$ . Поэтому  $(P_2 V_2 - P_1 V_1) = -(U_2 - U_1)$ ,  $U_1 + P_1 V_1 = U_2 + P_2 V_2$ .

Последнее обозначает, согласно (1.11), что энтальпия реального газа после совершения работы не изменилась:  $H_1 = H_2$ , но изменилась внутренняя энергия. Это изменение внутренней энергии газа должно повлечь за собой изменение температуры. Поэтому реальный смысл имеет следующая производная  $(\partial T/\partial P)_H \neq 0$ . Эта производная может быть выражена через другие функции, которые облегчают сопоставление реального и идеального газа. Воспользуемся соотношением, вывод которого дан в приложении:

$$(\partial T/\partial P)_H (\partial P/\partial H)_T (\partial H/\partial T)_P = -1.$$

Отсюда

$$C_P (\partial T/\partial P)_H = -(\partial H/\partial P)_T.$$

$C_P$  — величина, не равная нулю при конечных температурах. Существование эффекта Джоуля—Томпсона свидетельствует о том, что  $(\partial T/\partial P)_H \neq 0$ . Следовательно для реальных газов

$$(\partial H/\partial P)_T \neq 0. \quad (2.39)$$

Сопоставив эту производную с такой же производной идеальных газов. Из (1.5)  $(\partial V/\partial T)_P = R/P$ . Но в свою очередь  $R/P = v/T$ . Поэтому  $(\partial V/\partial T)_P = v/T$  или же  $V - T (\partial V/\partial T)_P = 0$ . Применим к полученному выражению уравнение Максвелла (1.45); тогда для идеальных газов

$$V + T (\partial S/\partial P)_T = 0. \quad (2.40)$$

Для сравнения поведения реальных газов с зависимостью (2.40) используем уравнение, которое получается при совместном решении (1.30) и дифференциальной формы (1.11):

$$dH = TdS + VdP. \quad (2.41)$$

Производная этого выражения при постоянной температуре будет выглядеть следующим образом:

$$(\partial H/\partial P)_T = T(\partial S/\partial P)_T + V. \quad (2.42)$$

Последнее выражение применимо для любых веществ, а не только для идеальных газов: здесь не использовано уравнение Клапейрона—Менделеева. Сравнивая (2.42) с (2.40) и (2.39), видим, что идеальные и реальные газы отличаются производными  $(\partial H/\partial P)_T$ . У идеальных газов эта производная равна нулю, а у реальных — отлична от нуля. Это последнее свойство было использовано как условие стандартизации реальных газов.

Убедившись в существовании у реальных газов эффекта Джоуля—Томпсона, ничего нельзя сказать о характере зависимости  $H = f(P)$ . Как свидетельствуют факты [23], эта зависимость имеет не нулевое решение даже при нулевом давлении. Для этих условий в координатах  $H-P$  линия, соответствующая функции  $H = f(P)$ , пересечет ординату под углом  $\beta$ . Это значит, что  $(\partial H/\partial P)_T = \text{tg}\beta$ . У идеального же газа, вследствие равенства  $\beta$  нулю, эта линия будет идти параллельно оси абсцисс, независимо от давления. Каждый реальный газ, в соответствии со своими химическими особенностями при  $P = 0$ , должен был бы иметь свою присущую только ему энтропию. Поэтому можно предполагать, что пересечение оси ординат линией  $H = f(P)$  у каждого реального газа будет осуществлено на различном удалении от начала координат.

От предполагаемой точки пересечения проведем параллельную оси абсцисс линию и будем утверждать, что в этой точке идеальный газ имеет такую же энтропию, как и его реальный прототип. Иными словами, при давлении, равном нулю, каждому реальному газу соответствует свой прототип идеального газа (рис. 2.6). Такое согласование имеет глубокий смысл: несмотря на то, что все идеальные газы описываются одним и тем же уравнением Клапейрона—Менделеева, абсолютные энтропии их должны быть различны, если они отображают различные реальные газы. Это позволяет объяснить так называемый парадокс Гиббса о смешении двух идеальных газов.

Теперь произведем сопоставление реального и соответствующего ему идеального газов при различных давлениях. Для этого воспользуемся зависимостью (2.41). Проинтегрируем ее для идеального газа, начиная от давления, равного 1 атм, до давления, равного нулю при постоянной температуре. Функции состояния при давлении, равном нулю, будем отличать точкой над символом.

$$H_{ид} - H_{ид}^{\circ} = T(\dot{S}_{ид} - S_{ид}^{\circ}) + \int_{P=1}^{P=0} V_{ид} dP.$$

Аналогичную операцию выполним над реальным газом. Но расширять его начнем от произвольного давления до давления, равного нулю.

$$H_{рн} - H_{рн} = T(\dot{S}_{рн} - S_{рн}) + \int_P^{P=0} V_{рн} dP.$$

Вычтем из аналогичной зависимости идеального газа полученное выражение. При этом учтем, что идеальный газ является прототипом реального. Тогда  $H_{ид} = H_{рн}$ .

$$H_{рн} - TS_{рн} = H_{ид}^{\circ} - TS_{ид}^{\circ} + T(\dot{S}_{ид} - \dot{S}_{рн}) + \int_{P=1}^{P=0} V_{ид} dP - \int_P^{P=0} V_{рн} dP.$$

На основании (1.49) можно написать, что  $H_{рн} - TS_{рн} = G_{рн}$ , а  $H_{ид}^{\circ} - TS_{ид}^{\circ} = G_{ид}^{\circ}$ . Произведем такую замену и одновременно прибавим и

отнимем в правой части полученного выражения  $\int_P^{P=0} V_{ид} dP$ :

$$G_{рн} = G_{ид}^{\circ} + T(\dot{S}_{ид} - \dot{S}_{рн}) + \int_{P=1}^P V_{ид} dP + \int_0^P (V_{рн} - V_{ид}) dP.$$

Теперь усилим наше первоначальное условие и будем утверждать, что в точке, где давление равно нулю, не только энтальпия, но и все остальные свойства реального и соответствующего ему идеального газа совпадают. Вследствие этого можно избавиться от разности энтропий. Тогда

$$G_{рн} = G_{ид}^{\circ} + RT \ln P + \int_0^P (V_{рн} - V_{ид}) dP. \quad (2.43)$$

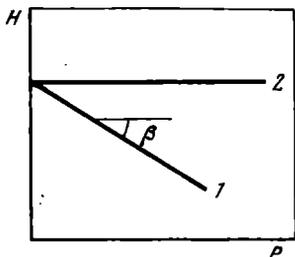


Рис. 2.6. Изменение энтальпии с давлением у реального газа (1) и его идеального прототипа (2)

Очевидно, что  $G_{ид}^{\circ} + RT \ln P = G_{ид}$ . Эту зависимость можно получить, интегрируя (2.4) и используя уравнение состояния идеального газа (1.5). Таким образом (2.43) переписывается следующим образом

$$G_{рн} = G_{ид} + \int_0^P (V_{рн} - V_{ид}) dP.$$

Как видим, при любом произвольном давлении реальный газ отличается от своего идеального прототипа поправочным членом, которым учитывается различие в поведении их объемов. Желательно было бы эту меру отклонения от идеальности представить логарифмическим членом. Тогда выражение (2.43) приобрело бы более компактный вид. С математических позиций результат интегрирования можно представить любым числом и, в частности, можно написать:

$$\int_0^P (V_{рн} - V_{ид}) dP = RT \ln (\nu_p / \nu_0).$$

При давлении, равном нулю, реальный и идеальный газ имеют одни и те же свойства. Следовательно,  $V_{рн} - V_{ид} = 0$ . Тогда интеграл по нижнему пределу будет равен нулю. Иными словами, по нижнему пределу должно удовлетворяться условие:  $RT \ln \nu_0 = 0$ . В таком случае значение  $\nu_0$  равно единице. Поэтому в любом диапазоне давлений

$$\int_0^P (V_{рн} - V_{ид}) dP = RT \ln \nu,$$

где  $\nu = f(P, T)$ . Эта величина также зависит от природы газа. Теперь (2.43) приобретает достаточно компактный вид:

$$G_{рн} = G_{ид}^{\circ} + RT \ln P \nu. \quad (2.44)$$

Произведение  $P \nu$  получило название летучести ( $f$ ), а величина  $\nu$  именуется коэффициентом летучести:  $P \nu = f$ .

Обычно уравнение (2.44) записывают, выражая произведение, стоящее

под знаком логарифма через летучесть. При этом индексы, определяющие к какому состоянию газа относится символ, опускают. Записав выражение (2.44) в наиболее употребительной форме, а именно

$$G = G^{\circ} + RT \ln f, \quad (2.45)$$

не надо, однако, забывать, что стандартная энергия Гиббса относится к некоторому гипотетическому состоянию, при котором данный реальный газ ведет себя как идеальный.

Связь энергии Гиббса реального газа и его идеального прототипа можно представить графически. Для этого выясним особенности функциональной зависимости между энергией Гиббса и давлением идеального газа.

Из предыдущего уже известно, что два разных изотермических состояния идеального газа связаны со своими давлениями следующим образом:  $G_2 - G_1 = RT \ln P_2 - RT \ln P_1$ . Если разница между  $G_2$  и  $G_1$  бесконечно мала, то тогда  $dG = RT d \ln P$ . Воспользуемся другой формой представления дифференциала натурального логарифма и уравнением Клапейрона—Менделеева (1.5) и сведем полученное выражение к (2.4):

$$(\partial G / \partial P)_T = V.$$

При графическом изображении эта производная, представляющая собой объем, откладывается на оси ординат. На оси абсцисс откладывается давление.

Действительно, поскольку, согласно (1.5),  $v = RT/P$ , то фактически мы имеем дело с функциональной зависимостью

$$(\partial G / \partial P)_T = RT/P,$$

где производная выступает в качестве функции, а давление — аргумента. Размерность объема —  $\text{м}^3$  или  $\text{дм}^3$  (литры). Но энергию Гиббса принято выражать в джоулях. Если при этом давление будет выражено в атмосферах, то появится непривычная единица измерения объема: Дж/атм. Тем не менее целесообразнее использовать именно эту единицу, имея в виду, что ее всегда можно перевести в  $\text{дм}^3$ , умножив на коэффициент  $9,869 \cdot 10^{-3}$ .

Разделяя переменные в полученном выше выражении и интегрируя, мы придем к так называемой первообразной функции, значения которой будут соответствовать величине площади под производной.

Итак, имеется первообразная  $G_2 - G_1 = RT \ln (P_2/P_1)$ , описывающая площадь под производной

$$(\partial G / \partial P)_T = RT/P.$$

На рис. 2.7 и 2.8 даны графики первообразной и производной. Как следует из них, при изменении давления от 0,2 до 1 атм объем одного моля идеального газа, температура которого 298,15 К, изменяется от 12395 до 2478 Дж/атм (соответственно от 122,3 до 24,5  $\text{дм}^3$ ). Площадь же, ограниченная осью абсцисс и линией, задаваемой функцией  $v = (\partial G / \partial P)_T = RT/P$ , в пределах от 0,2 до 1 атм будет равна 3989,7 Дж, как это следует из разности  $(G_2 - G_1)$ , взятой на рис. 2.7. Что же в таком случае представляет каждая из величин  $G_2$  и  $G_1$ ? Для выяснения этого вернемся снова к выражению  $dG = VdP$ . При изотермическом расширении газа, согласно (1.5),  $VdP = -PdV$ . Тогда вышеприведенную зависимость можно переписать следующим образом  $dG = -PdV$ .

Очевидно, изменение энергии Гиббса характеризует работу изотермического сжатия идеального газа, взятую с обратным знаком. Здесь есть возможность еще раз убедиться в том, что энергия Гиббса не всегда отвечает максимальной полезной работе. Если работу по сжатию газа производить

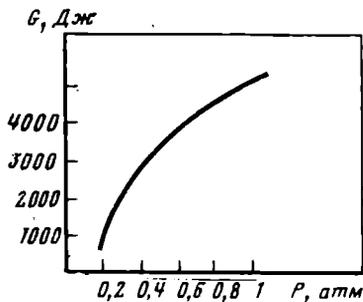


Рис. 2.7

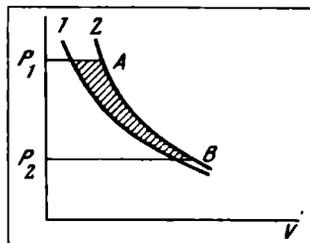


Рис. 2.9

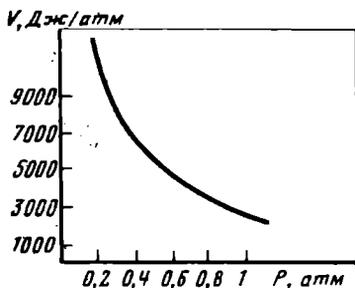


Рис. 2.8

Рис. 2.7. Свободная энергия, как функция давления (первообразная)

Рис. 2.8. Объем, как функция давления (производная)

Рис. 2.9. Изотермы идеального (1) и реального (2) газов

от давления, равного нулю, до давления 0,2 атм, то величина такой работы окажется бесконечно большой. Бесконечно большой должна быть и работа по сжатию газа до давления, равного 1 атм. Но разность этих работ дает конкретную величину — 3989,7 Дж. Как раз эта особенность и используется при сравнении работы, выполненной над идеальным газом, и работы, выполненной над реальным газом, от давления, равного нулю, до одного и того же давления. Но почему же тогда возникает разность, которая не равна нулю? Дело здесь в следующем. Для реального газа производная

$$(\partial G / \partial P)_T = v$$

не может быть интегрирована. Использовать уравнение Клапейрона—Менделеева для реальных газов нельзя. Тем не менее а priori можно сказать следующее: так как реальный газ отличается от идеального тем, что состоит из молекул, имеющих реальный объем и взаимодействующих между собой, площадь под кривой  $V = f(P)$  у реального газа, сжатого до того же самого давления, что и идеальный газ, будет отличаться от площади идеального газа (рис. 2.9). Разность этих площадей как раз и показывает различие в величине произведенной над газами работы, когда оба они сжаты до одного и того же давления  $P$ . Эта разность равна разности энергий Гиббса реального и идеального газа. Допустим, что она определена и обозначена числом  $y$ . Тогда  $G_{\text{рн}} - G_{\text{ид}} = y$ . Значения  $y$  выражены в джоулях. Ничто не мешает эту величину выразить другим образом, например  $y = RT \ln f$ , где  $RT$  — постоянная, а  $f$  подбирается так, чтобы выражение справа от знака равенства было равно  $y$ . Если  $y$  разделить на произведение  $RT$ , которое тоже имеет размерность в джоулях, то  $f$  окажется безразмерной величиной. Летучесть, таким образом, выступает как коэффициент, определяющий отличие работ расширения реального и идеального газов. Летучести только приписана размерность атмосферы в связи с тем, что при давлении, равном нулю, летучесть приравнена к давлению.

Обычно для небольших давлений летучесть рассчитывают по уравнению Ван-дер-Ваальса. Это уравнение удобно в том отношении, что его константы могут быть определены из данных, относящихся к критическим состояниям газов. Однако уравнение Ван-дер-Ваальса, примененное к высоким давлениям, позволяет получить только приближенные результаты. "...Его основное значение заключается в возможности произвести предварительные подсчеты, когда доступны лишь немногие данные и когда точность приносится в жертву удобству" [15, с. 231]. Табл. 2.10 иллюстрирует значения летучести, вычисленные по уравнению Ван-дер-Ваальса.

Результаты, приведенные в табл. 2.10, не намного отличаются от полученных опытным путем. При 50 атм значение летучести углекислого газа, рассчитанное по уравнению Ван-дер-Ваальса, на 4,6% выше экспериментально найденного значения. Для остальных газов эти отклонения составляют при этом давлении 1–1,5% в ту или иную сторону. Анализ литолого-геохимических процессов, в отличие от метаморфических и магматогенных, чаще всего ограничивается такими давлениями, для которых летучесть может быть рассчитана по уравнению Ван-дер-Ваальса и когда точностью можно пожертвовать ради удобства. При общих давлениях смеси газов, не превышающих десятков атмосфер, во многих случаях вполне допустимо использовать уравнение идеального газа.

**Термодинамические характеристики газов.** Молярный объем в соответствии с (2.4) определяет скорость изменения энергии Гиббса газов с давлением. Закономерность изменения самого объема от давления задается одним из уравнений состояния. Знание правил по использованию этих закономерностей позволяет рассчитать энергию Гиббса реального газа при различных давлениях в изотермических условиях. По существу этими же правилами определяется и химический потенциал газа, поскольку при умеренных давлениях газы ведут себя независимо. Изменение энергии Гиббса или химического потенциала газа с температурой задача совершенно иного характера.

Хотя стандартный химический потенциал или стандартная энергия Гиббса представляют величины, относимые к идеальному газу, изменение их с температурой рассчитывается через теплоемкость реального газа. Само изменение теплоемкости отражает физические особенности реального вещества и не может быть рассчитано методами феноменологической термодинамики.

Для определения зависимости  $C_p = f(T)$  под экспериментальные данные подбирается какой-либо полином, удовлетворяющий такой точности, которая находится в пределах погрешности измерений всех экспериментальных точек. Г.Дж. Бернштейн (1956), исходя из определенных теоретических соображений, показал, что теплоемкость газообразных веществ хорошо укладывается в эмпирическую зависимость вида  $C_p = a' + b'T^{-1} + c'T^{-2}$ .

Несмотря на это, с помощью приведенного уравнения не удается согласовать набор определений теплоемкости при разных температурах.

В справочнике Д. Сталла, Э. Вестрама и Г. Зинке [37] используется параболическая функция  $C_p = a'' + b''T + c''T^2$ .

В монографии Р. Керна и А. Вайсброта [21], а также в [30], зависимость выражена уравнением

$$C_p = a + bT + cT^{-2}. \quad (2.46)$$

Преимущество этого последнего полинома по сравнению с остальными состоит всего лишь в том, что математические преобразования, совершаемые над ними для вычисления термодинамических функций, приводят к простым уравнениям не выше второго порядка по температуре.

Пока не найдено совершенного уравнения, которым можно было бы описать объективную связь между  $C_p$  и  $T$ . Поэтому каждый из выше при-

Таблица 2.10

Мольные объемы, ( $V$ ,  $\text{дм}^3$ ), летучесть ( $f$ , атм) и соответствующее ей давление (атм), рассчитанное по уравнению Ван-дер-Ваальса для  $T = 298,15 \text{ K}$

Газ	$V$	$f$	$V$	$f$	$V$	$f$
Идеальный газ	—	1	—	10	—	20
Водород	24,4807	1,0007	2,4632	10,0685	1,2402	20,2765
Аргон	24,4447	0,9989	2,4240	9,9082	1,2010	19,6367
Азот	24,4477	0,9993	2,4304	9,9339	1,2078	19,7408
Кислород	24,4403	0,9990	2,4228	9,9035	1,1998	19,6176
Углекислый газ	24,3591	0,9957	2,3378	9,5737	1,1098	18,2986

Таблица 2.11

Термодинамические свойства некоторых газов при  $T = 298,15 \text{ K}$

Газ	$\Delta G^\circ$	$\Delta H^\circ$	$S^\circ$	$C_p^\circ$
	Дж/моль		Дж/моль $\cdot$ K	
O <sub>2</sub>	0	0	205,029	29,427
H <sub>2</sub>	0	0	130,574	28,839
He	0	0	126,039	20,786
Ne	0	0	146,214	20,786
Ar	0	0	154,733	20,786
Kr	0	0	163,971	20,786
Xe	0	0	169,573	20,786
N <sub>2</sub>	0	0	191,489	29,121
CO <sub>2</sub>	-394 300	-393 505	213,669	37,112
H <sub>2</sub> O	-228 589	-241 814	188,724	33,577
H <sub>2</sub> O (ж)	-237 191	-285 830	69,948	75,299

веденных полиномов следует рассматривать как интерполирующую функцию. Руководствуясь тем, что литолого-геохимические процессы протекают в области температур, ограниченных жидким состоянием воды, мы включили в табл. 2.11 данные, которые должны согласовываться в этих пределах с экспериментом.

**Растворимость воды в атмосфере.** Рассматривавшиеся до сих пор условия равновесия компонентов ограничивались системой, представленной одной фазой. Испарение воды в атмосферу и равновесное удержание воды в атмосфере относится к области гетерогенного равновесия. Теперь система будет состоять из двух фаз — жидкой и газообразной. Общую энергию Гиббса такой системы обозначим символом  $G$ , общий объем  $V$  и общую энтропию  $S$ . Таким образом, значения функций  $G$ ,  $V$  и  $S$  относятся ко всей системе, включая жидкую и газообразную фазу. Используя известный уже способ расчета изменения энергии Гиббса открытой системы, представим эту энергию как функцию четырех переменных  $G = f(T, P, n_A^{\text{ж}}, n_A^{\text{г}})$ , где  $n_A^{\text{ж}}$  — количество молей компонента  $A$ , составляющих жидкую фазу, и  $n_A^{\text{г}}$  — количество молей этого же компонента в газообразной фазе. Изме-

$V$	$f$	$V$	$f$	$V$	$f$	$a$ , ДМ <sup>3</sup> ·ВТМ МОЛЬ	в 10 <sup>3</sup> , ДМ <sup>3</sup> МОЛЬ
—	30	—	40	—	50	—	—
0,8326	30,6274	0,6289	31,1251	0,5068	51,7736	0,2453	26,6446
0,7936	29,1909	0,5900	38,5768	0,4681	47,8003	1,3373	32,0090
0,8007	29,4290	0,5975	39,0071	0,4759	48,4857	1,3526	38,7955
0,7923	29,1477	0,5887	38,4995	0,4667	47,6796	1,3571	31,6618
0,6962	26,1746	0,4849	33,1906	0,35218	39,3162	3,6065	42,8131

$C_p^{\circ} = a + bT + cT^{-2}$			Источник
$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^3$	
26,870	7,058	40,309	[31], [59]
27,878	2,293	24,481	[37], [59]
20,786			[41], [47], [58]
20,786			[40], [41], [59]
20,786			[40], [41], [59]
20,786			[40], [41], [59]
20,786			[40], [41], [59]
25,493	7,075	135,030	[37], [59]
40,698	14,267	-697,054	[37], [59]
815,503	-1544,139	-28582,996	[40], [37], [59]
45,505	62,940	980,102	[22], [59]

нение каждого из этих параметров обуславливает изменение энергии Гиббса системы, так что

$$dG = (\partial G / \partial T)_{P, n_A^*, n_A^r} dT + (\partial G / \partial P)_{T, n_A^*, n_A^r} dP + (\partial G / \partial n_A^*)_{T, P, n_A^r} dn_A^* + (\partial G / \partial n_A^r)_{T, P, n_A^*} dn_A^r.$$

Эта зависимость легко преобразуется в уравнение, аналогичное (2.22), с той лишь разницей, что в общий объем входит как объем жидкости, так и объем газа, а в общую энтропию — энтропия жидкости плюс энтропия газа. Химические потенциалы характеризуют один и тот же компонент, но в разных фазах.

$$dG = -SdT + VdP + \mu_A^* dn_A^* + \mu_A^r dn_A^r.$$

1) Зададим условия термического и механического равновесия между фазами. Тогда  $-SdT = 0$ ,  $VdP = 0$ .

2) Закроем систему. В результате переход какого-о количества компо-

нента  $A$  может быть осуществлен только из одной фазы в другую и никуда за пределы системы. Это значит, что в системе  $n_A^* + n_A^\Gamma = \text{const}$ , поэтому  $dn_A^* = -dn_A^\Gamma$ .

3) Найдем минимум энергии Гиббса, что будет соответствовать условию равновесия. Одним из условий минимума является то, что производная по зависимому составляющему — компоненту будет равна нулю

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_A^*}\right)_{T, P, (n_A^* + n_A^\Gamma)} = \mu_A^* - \mu_A^\Gamma = 0.$$

Как и в однофазной системе, состояние равновесия определится равенством химических потенциалов компонента. Но здесь эти потенциалы в отличие от (2.21) относятся к разным фазам. Химический потенциал чистой жидкости воды равен свободной энергии одного моля чистой жидкой воды. Химический потенциал газообразной воды будет определяться либо выражением (2.17), либо (2.45), если газообразная вода отличается в своем поведении от идеального газа. Так или иначе, для условий равновесия

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^\Gamma = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^*; \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{o},\Gamma} + RT \ln P_{\text{H}_2\text{O}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{o},*}.$$

$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{o},\Gamma}$  — энергия Гиббса одного моля чистой воды в состоянии идеального газа при давлении, равном 1 атм;  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{o},*}$  — энергия Гиббса одного моля чистой жидкой воды тоже при давлении 1 атм;  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  — парциальное давление воды в газообразной фазе. При общем давлении, равном 1 атм, парциальное давление воды в составе газов можно вычислить по формуле, вытекающей из полученного выше уравнения,

$$\ln P_{\text{H}_2\text{O}} = -(\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{o},\Gamma} - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{o},*}) / RT. \quad (2.47)$$

Справа от знака равенства стоят табулированные величины. При постоянном общем давлении, равном 1 атм и постоянной температуре, равной 25°C, парциальное давление воды окажется постоянным и будет равно 0,031 атм.

Теперь необходимо разобраться с некоторыми деталями, которые могут вызвать удивление при переносе изложенной схемы на природные условия. Эти детали следующие.

1. Применение второго закона термодинамики, действительно только для изолированной системы. При анализе, производимом с помощью изобарно-изотермического или химического потенциала, объект, на который этот анализ распространяется и который представляет собственно систему, должен быть закрытым, а сама окружающая среда изолирована от остального мира. В природе мы встречаемся с атмосферой и океаном, атмосферой и озером, атмосферой и рекой. Та же атмосфера может контактировать с безводной пустыней. Как совместить разнообразие природных условий с закрытой системой?

2. Стандартные химические потенциалы, по которым рассчитывалось парциальное давление воды, равное 0,031 атм, относятся к 1 атм, а так как система состояла только из воды в двух фазах, то общее давление в такой системе можно было создать не более 0,031 атм.

Вопросы разрешаются следующим образом. Представим цилиндр, на дно которого налита вода. Над водой находится газовый раствор такого состава, который приведен в табл. 2.6. Цилиндр помещен на уровень моря и ограничен сверху подвижным поршнем,двигающимся без трения. Вся система находится в окружающей среде, не обменивающейся на момент опыта энергией с остальным миром. Общая энергия Гиббса такой закрытой системы определится зависимостью  $G = f(T, P, n_{\text{H}_2\text{O}}^*, n_{\text{H}_2\text{O}}^\Gamma, \Sigma n_i)$ , где  $\Sigma n_i$  — все остальные газы над водой за исключением газообразной воды.

Зададим условия, что ни один из газов не смешивается с водой. Обмен между фазами может происходить только компонентом  $H_2O$ . Изменение энергии Гиббса тогда окажется равным

$$dG = -SdT + VdP + \mu_{H_2O}^* dn_{H_2O}^* + \mu_{H_2O}^r dn_{H_2O}^r + \sum \mu_i^r dn_i^r.$$

Так как система закрыта и обмениваться между фазами может только вода, то  $\sum \mu_i^r dn_i^r = 0$ . Остальное решение проводится по уже рассмотренной схеме.

Общее давление в системе уравнивается внешним давлением и остается равным 1 атм. В этой закрытой системе жидкая вода начнет испаряться. Процесс испарения будет длиться до тех пор, пока парциальное давление воды в газообразной фазе не достигнет постоянной величины. Если температура проведения опыта была  $25^\circ C$ , то это парциальное давление окажется равным 0,031 атм. Так как поршень может свободно перемещаться, общее давление останется равным 1 атм.

В таком случае мольная доля газообразной воды составит 0.031. На долю остальных компонентов будет приходится  $1 - 0,031 = 0,969$  мольных долей. В таком случае парциальные давления остальных газов атмосферы несколько изменятся и процентные их содержания в воздухе станут иными. Химический состав атмосферы, приведенный в табл. 2.6, относится к сухому воздуху. Воздух, находящийся в контакте с водой, при 100% относительной влажности и температуре  $25^\circ C$  будет иметь следующий состав в объемных процентах:

$$N_2 - 75,69; \quad O_2 - 20,30; \quad Ar - 0,90; \quad H_2O - 3,1.$$

Вся Земля вместе с газовой оболочкой представляет одну закрытую систему. В такой закрытой системе протекают процессы, направленные в сторону равновесного состояния. Это равновесное состояние рассчитывается с помощью термодинамического метода, основанного на двух постулатах. Поэтому истинное содержание паров воды в атмосфере позволяет определить направление процесса, который не зависит от того, находится воздух в контакте с водой или нет. Если окажется, что воздух пересыщен парами воды, наступит их конденсация и они изолируются осадками. Если же недонасыщенный парами воды воздух омывает сушу, даже лишенную водных бассейнов, то из почвы этой суши будет происходить интенсивное испарение влаги. Таким образом, несмотря на то, что степень насыщения воздуха парами воды описывается законами, применимыми только к закрытым системам, следствия такого описания совершенно без дополнительных натяжек и оговорок можно применить к реальным процессам.

При одном и том же общем давлении равновесное парциальное давление паров воды в атмосфере сильно зависит от температуры. Для выяснения этой зависимости представим уравнение (2.47) в следующем виде:  $-R \ln P_{H_2O} = \mu_{H_2O}^{o,r} / T - \mu_{H_2O}^{o,*} / T$ . Будем искать изменение парциального давления газообразной воды с температурой:

$$-R \left( \frac{\partial \ln P_{H_2O}}{\partial T} \right)_P = \left[ \frac{\partial (\mu_{H_2O}^{o,r} / T)}{\partial T} \right]_P - \left[ \frac{\partial (\mu_{H_2O}^{o,*} / T)}{\partial T} \right]_P.$$

Рассмотрим какую-нибудь из производных, стоящих справа от знака равенства. Согласно общим правилам дифференцирования,

$$d \left( \frac{\mu^o}{T} \right)_P = \left[ \frac{(\partial \mu^o / \partial T)_P T - \mu^o}{T^2} \right]_P dT.$$

Так как  $(\partial \mu^o / \partial T)_P = -S^o$ , то  $[\partial (\mu^o / T) / \partial T]_P = (S^o T + \mu^o) / T^2$ .

Таблица 2.12

Давление паров воды в атмосфере, как функция температуры

$t$	$T$	$\ln P$	$P$ , атм	$1/T$
0	273,15	-5,1185	$5,9848 \cdot 10^{-3}$	$3,661 \cdot 10^{-3}$
10	283,15	-4,4185	$12,0521 \cdot 10^{-3}$	$3,532 \cdot 10^{-3}$
20	293,15	-3,7741	$22,9580 \cdot 10^{-3}$	$3,411 \cdot 10^{-3}$
25	298,15	-3,4705	$31,1014 \cdot 10^{-3}$	$3,352 \cdot 10^{-3}$
30	303,15	-3,1783	$41,6557 \cdot 10^{-3}$	$3,299 \cdot 10^{-3}$
40	313,15	-2,6255	$72,4000 \cdot 10^{-3}$	$3,193 \cdot 10^{-3}$
50	323,15	-2,1111	$12,1100 \cdot 10^{-2}$	$3,094 \cdot 10^{-3}$
60	333,15	-1,6313	$19,5684 \cdot 10^{-2}$	$3,002 \cdot 10^{-3}$
70	343,15	-1,1827	$30,6453 \cdot 10^{-2}$	$2,914 \cdot 10^{-3}$
80	353,15	-0,7628	$46,6376 \cdot 10^{-2}$	$2,832 \cdot 10^{-3}$
90	363,15	-0,3692	$69,1269 \cdot 10^{-2}$	$2,754 \cdot 10^{-3}$
100	373,15	-0,000	1,0000	$2,680 \cdot 10^{-3}$

Напомним, что надстрочный кружок имеет двойное значение. Во-первых, он определяет стандартное давление, т.е. давление, равное 1 атм. Во-вторых, показывает, что данная величина относится к чистому веществу.  $\mu^\circ$  — это, по существу, энергия Гиббса одного моля чистого вещества в стандартных условиях. К выражению, стоящему в числителе дроби справа от знака равенства, можно применить (1.49). Тогда  $R (\partial \ln P_{H_2O} / \partial T)_P = (H_{H_2O}^{\circ, г} - H_{H_2O}^{\circ, ж}) / T^2$ ,

$$\int_0^{\ln P} d \ln P_{H_2O} = \frac{1}{R} \int_{373,15}^T \frac{\Delta H^\circ}{T^2} dT. \quad (2.48)$$

$\Delta H^\circ$  — скрытая теплота испарения одного моля воды. Эта величина зависит от температуры. Изменение энтальпии с температурой определяется уравнением (1.16), в данном случае, когда участвует разность энтальпий

$$(\partial \Delta H / \partial T)_P = \Delta C_p. \quad (2.49)$$

Теплоемкость тоже изменяется с температурой. Характер такого изменения аппроксимируется полиномом типа (2.46). Воспользовавшись данными из табл. (2.11) находим  $\Delta C_p = 769,998 - 1607,07 \cdot 10^{-3} T - 29563,098 \cdot 10^3 T^{-2}$ . Подставим полученное значение разности теплоемкости в (2.49), разделим переменные и проинтегрируем от температуры 298,15 К до произвольной. В результате получаем  $\Delta H = -213285,240 + 769,998 T - 803,537 \cdot 10^{-3} T^2 + 29563,098 \cdot 10^3 T^{-1}$ . Использование этой зависимости в подынтегральном выражении (2.48) приводит к следующей функции зависимости парциального давления от температуры:

$$\ln P_{H_2O} = -568,356 + 92,611 \ln T + 25652,76/T - 96,645 \cdot 10^{-3} T - 1777,842 \cdot 10^3 T^{-2}.$$

Результаты, рассчитанные по этой формуле, представлены в табл. 2.12.

Несмотря на сложный вид полученной функции, график, построенный в координатах  $1/T - \ln P$ , даст почти прямую линию. О том, что эта линия близка к прямой, свидетельствует коэффициент линейной корреляции, полученный при статистической обработке этих данных. Для уравнения вида

$$\ln P = -A/T + B, \quad (2.50)$$

коэффициент линейной корреляции равен  $-0,9999$ . Коэффициенты  $A$  и  $B$

соответственно будут равны – 5213,083 и 14,0012. Оказывается, что это тоже термодинамическое уравнение, хорошо воспроизводящее экспериментальные данные на сравнительно небольшом отрезке температур. Для обоснования этого возвратимся к уравнению (2.47) и представим химические потенциалы, входящие в это уравнение, через другие параметры на основании (1.49) :

$$-R \ln P = (H^{0,\Gamma} - TS^{0,\Gamma})/T - (H^{0,*} - TS^{0,*})/T;$$

$$\ln P = -\Delta H^{\circ}/RT + \Delta S^{\circ}/R. \quad (2.51)$$

Сравним полученное выражение с (2.50). Очевидно  $A = \Delta H^{\circ}/R$  и  $B = \Delta S^{\circ}/R$ . Данные, приведенные в табл. 2.12, дают следующие значения этих параметров:  $A = -5294$  и  $B = 14,286$ . Сравнивая эти и рассчитанные значения  $A$  и  $B$ , полученные методом регрессионного анализа, можно отметить их удовлетворительную сходимость. Эта сходимость происходит от того, что изменения теплоемкостей с температурой у жидкой и газообразной воды происходят примерно одинаково. Поэтому разности энтальпии и энтропии при разных температурах испытывают малые изменения.

Преимущество использования уравнения (2.51) очевидно: очень простые операции приводят к результату, в надежности не уступающему тому, который получается путем солидных математических вычислений.

Все рассмотренные уравнения приводят к выводу, что с повышением температуры увеличивается транспортирующая способность воды атмосферой. Вряд ли окажется слишком смелым утверждение, что многие исследователи, описывая условия формирования эвапоритовых толщ, опираются именно на эту особенность транспортирующей способности атмосферы. Отсюда делается логический вывод, согласно которому испарение усиливается с повышением температуры воздуха и эвапоритовые толщи обязаны своим происхождением жаркому климату.

**Условия переноса влаги атмосферой.** Несмотря на то, что вывод предыдущего раздела сделан на точной зависимости (2.51), оснований считать его правильным, увы, нет. С повышением температуры, в воздухе увеличивается содержание паров, а не испарение. Оказывается что для создания условий, способствующих засолонению бассейна, абсолютное содержание паров в воздухе не играет заметной роли. Необходимо интенсивное испарение. Ситуацию же усиленного испарения можно теоретически создать в любых климатических зонах, для чего необходимо выполнение одного из условий.

1. Температура бассейна должна быть выше температуры окружающей атмосферы. При этом окружающий воздух может и не быть сухим.

2. При равенстве температур воды и атмосферы через бассейн должен проходить поток сухого воздуха.

Рассмотрим первую предпосылку. Всем известно явление “запотевания” холодного предмета, внесенного в теплое помещение. Связано это явление с тем, что теплый воздух в соответствии с (2.50) имеет большее давление паров воды по сравнению с холодным. На контакте с холодным предметом воздух охлаждается и сбрасывает лишнюю влагу. Аналогичная картина будет иметь место при контакте теплого воздуха с поверхностью холодной воды бассейна. Даже если воздух относительно сухой, такой контакт не только не приведет к испарению, но наоборот, повлечет к абсорбции паров воды из воздуха в бассейн.

Совсем иначе будет выглядеть процесс, если температура воды бассейна окажется выше температуры окружающей атмосферы. На контакте с такой водой воздух начнет разогреваться и донасыщаться парами воды по

рифмической зависимости (2.50). Разогретый воздух создаст вертикальный поток, направленный вверх. На место разогретого воздуха начнут поступать новые порции холодного, которые, разогреваясь, захватят новые порции водяного пара. Так создадутся условия непрерывного испарения. Сила вертикального движения воздуха определяется законом Архимеда. Мы уже применяли частный случай этого закона при определении изменения свободной энергии газа, движущегося в гравитационном поле Земли. Выталкивающая теплый воздух сила пропорциональна разности плотностей:  $F = (\rho_{\text{хол}} - \rho_{\text{тепл}}) g$ . Исходя из этой силы, можно посчитать ускорение, которое приобретает движущийся теплый воздух. Согласно второму закону Ньютона  $a = F/\rho_{\text{тепл}} = (\rho_{\text{хол}} - \rho_{\text{тепл}}) g/\rho_{\text{тепл}}$ . Напомним, что  $\rho = M_B/v$ ,

$$a/v = P/RT. \text{ Откуда } v = \left( \frac{P_{\text{хол}}/T_{\text{хол}} - P_{\text{тепл}}/T_{\text{тепл}}}{\rho_{\text{тепл}}/T_{\text{тепл}}} \right) g.$$

При подъеме теплого воздуха вверх среди окружающей его массы холодного воздуха давление в потоке не отличается от окружающего давления в этом районе. Поэтому  $a = [(T_{\text{тепл}} - T_{\text{хол}})/T_{\text{хол}}] g$ .

Итак, если воздух у поверхности воды повысит свою температуру в сравнении с окружающим, он окажется более легким и начнет устремляться вертикально вверх с ускорением, пропорциональным разности температур. А так как при подъеме воздушной массы давление в ней будет падать в соответствии с барометрической формулой (2.33), эта воздушная масса начнет увеличивать свой объем. При этом теплообмен с окружающими слоями оказывается незначительным и расширение поднимающегося воздуха происходит адиабатически. Как уже известно из первой части, температура такого воздуха начнет понижаться. Адиабатический температурный градиент, который позволяет оценить скорость изменения температуры поднимающейся воздушной массы с высотой, может быть достаточно легко вычислен.

Первый закон термодинамики применительно к гравитационному полю, как уже было показано, записывается следующим образом:  $\delta Q = dU + PdV - mgdh$ . Для адиабатического процесса  $\delta Q = 0$ . Тогда  $dU + PdV = mgdh$ . С левой стороны знака равенства стоит дифференциал энтальпии при условии постоянства давления. Используя (2.12), можно прийти к зависимости (1.16):  $(\partial H/\partial T)_P = C_p$ . В результате можно записать

$$C_p dT = mgdh; (\partial T/\partial h)_Q = mg/C_p. \quad (2.52)$$

При нарастании высоты и вследствие этого понижении температуры массы воздуха, величина  $(\partial T/\partial h)_Q$  должна иметь отрицательный знак. Соотнесем выражение к одному молу воздуха и согласуем знаки  $dT/dh = M_B g/C_p = -0,00993 \text{ К/м}$ .

Это значит, что при подъеме воздуха на каждые 100 м его температура должна понижаться примерно на  $1^\circ \text{C}$ . Эта величина именуется сухоадиабатическим градиентом. Градиент у поднимающегося воздуха, в состав которого входят пары воды, ниже. Здесь общее уравнение необходимо представлять так:  $\delta Q = dH - VdP + \Delta H^\circ dX$ , где  $\Delta H^\circ$  — скрытая мольная теплота испарения, выделяющаяся при конденсации водяного пара и тем самым погашающая снижение температуры;  $dX$  — изменение мольной доли пара, происходящее в связи с его конденсацией. Решая это уравнение для  $\delta Q = 0$ , находят влажноадиабатический градиент. Воздух, удерживающий влагу при подъеме, медленнее изменяет свою температуру, а значит сохраняет движущую силу для подъема на большую высоту.

Адиабатический градиент поднимающегося с поверхности влажного разо-

гретого воздуха меньше градиента, обусловленного законами лучепоглощения. В связи с чем поднимающийся поток создает статически неустойчивое состояние, способствующее конвективному перемешиванию и притоку к району насыщения влагой новых воздушных масс.

Придя к заключению, что для интенсивного испарения необходимо, чтобы вода имела более высокую температуру по сравнению с окружающей сушей, мы сталкиваемся со сложностью создания такой ситуации в природе. Удельная теплоемкость воды равна  $4,184 \text{ Дж/г} \cdot \text{К}$ . Удельная теплоемкость материала суши при плотности  $2,2 \text{ г/см}^3$  может быть оценена величиной  $0,84 \text{ Дж/г} \cdot \text{К}$ . С другой стороны, теплопроводность воды значительно превышает теплопроводность суши. Отсюда при одном и том же потоке тепла прогреваемость воды будет осуществляться существенно глубже прогреваемости суши, а температура воды окажется ниже температуры суши. При снижении лучистой энергии теплоотдача с суши произойдет более быстрыми темпами, чем теплоотдача воды. В связи с этим испарение с водной поверхности, окруженной сушей, интенсифицируется в ночное время и в период сезонных изменений от теплого к холодному. Этот факт, установленный Фицджеральдом еще в 1886 г., описан в работе А.Б. Здановского [18].

Прогреваемость воды становится соизмеримой с прогреваемостью суши в сравнительно мелководных бассейнах. Но мелководные бассейны всегда ограничены по площади. Волновые процессы распространяются здесь до дна, что приводит к общей равномерной заилренности бассейна. Даже такие большие водоемы как Кара-Богаз-гол, где соленосный горизонт достигает мощности 40 м, не могут соперничать с соленосными отложениями, которые порождены древними бассейнами. В отложениях Кара-Богаз-гола, благодаря малой величине водоема, соленосный пласт загрязнен терригенными примесями. Он чередуется с глинистыми и ракушечниковыми слоями. Отложения древних эвапоритовых бассейнов представлены чистыми разностями гипсов, ангидритов, набором воднорастворимых солей, хемогенных известняков. Эти отложения имеют большие мощности: десятки—сотни метров. Зачастую ангидриты создают так называемую "петельчатую текстуру", исключающую всякие попытки предполагать первичную сезонную слоистость.

Можно было бы попытаться объяснить разницу древних и современных солеродных бассейнов разными скоростями в испарении современного и древнего периода и отнести отсутствие эвапоритовых бассейнов в современную эпоху за счет вяло текущих процессов влагообмена в современной атмосфере. Но это не подтверждается фактами. Уже давно замечено [6], что в современный период атмосфера в целом далека от насыщения водяным паром. Ненасыщенность влагой увеличивается с высотой и в стратосфере воздух почти сухой: его относительная влажность составляет 1—2% [29]. Эта ненасыщенность влагой имеет динамический характер, поскольку, как было показано ранее, атмосферные слои хорошо перемешиваются между собой. Такое положение создает постоянную диффузию водяных паров в высокие слои атмосферы, где в итоге идет их разложение на водород и кислород. Можно допустить, что в предыдущие эпохи такая ситуация могла бы привести к большому притоку кислорода неорганического происхождения в атмосферу. В современную эпоху основной водообмен между атмосферой и сушей ограничивается областью тропосферы, и этот водообмен довольно интенсивен. По данным Е.П. Борисенкова [3], годовое количество осадков, выпадающих на поверхность Земли, равно  $5,26 \cdot 10^{17} \text{ кг}$ . Содержание влаги в атмосфере, по данным В. Рудлофа [63], составляет  $1,24 \cdot 10^{16} \text{ кг}$ . Отношение этих цифр даст

величину, характеризующую количество обновлений атмосферной влаги в течение года. Из этих цифр легко понять, что полное обновление воды в атмосфере осуществляется в современный период за 8,6 суток!

Сброс воды — это кратковременный процесс по сравнению с испарением. Он происходит в стороне от испаряющегося бассейна. Почему же в таком случае на современном лике Земли нет настоящих эвапоритовых водоемов величины хотя бы со Средиземное или Черное моря? Эти бассейны по своим масштабам гораздо меньше древних солеродных бассейнов, о контурах которых можно судить по площади распространения эвапоритов. Можно констатировать, что в современный период не удовлетворится первый фактор. Нет больших бассейнов, долголетняя температура которых была бы выше температуры окружающего воздуха.

Рассмотрим второй фактор испарения, который независим от разности температур воды бассейна и окружающей суши и мог оказывать влияние в предыдущие эпохи. Испарение здесь основано на фёновом эффекте. Горизонтальный поток воздуха, огибая горный хребет, подымается, испытывая при этом адиабатическое расширение. В результате температура поднимающегося воздуха снижается. Вместе с этим понижается его способность удерживать влагу. Водяные пары конденсируются и выпадают в виде осадков с наветренной стороны горной системы. После того, как воздух перевалит хребет, в своем нисходящем потоке он будет испытывать адиабатическое сжатие с более высоким адиабатическим градиентом по сравнению с тем, которым обладал при расширении. По мере опускания и повышения температуры воздух все более и более становится ненасыщенным водяными парами. Этот сухой горячий ветер именуется фёном. Он способен в больших количествах поглощать влагу и тем самым способствовать усиленному испарению воды бассейна. Если с этих позиций анализировать расположение древних эвапоритовых бассейнов, то необходимо будет сделать вывод, что пермская предуральская солёная толща возникла при постоянных ветрах, дующих с востока на запад; юрская предкавказская — при ветрах, дующих с юга на север, а предкарпатские соляные отложения — при ветрах, дующих с запада на восток в районе СССР и одновременно с юга на север в районе Польши. При этом в Закарпатье не должно быть разновозрастных эвапоритовых отложений: там была область водосбора. Это не подтверждается фактами. С точки зрения фёновой гипотезы остаются также непонятными девонские и пермские солёные отложения Днепровско-Донецкой впадины. Проблема эвапоритовых отложений с позиций актуалистического подхода неразрешима.

## Глава 4

### ЖИДКИЕ РАСТВОРЫ

**Химический потенциал компонента в жидком растворе.** Нельзя непосредственно выяснить, какой закономерности будут следовать термодинамические параметры компонента, растворяющегося среди других в жидкой фазе. Однако, благодаря общности законов равновесия, и в частности равновесия между разными фазами, имеется возможность определить химический потенциал компонента в жидкой фазе через его равновесный потенциал в газовой фазе. Работы Рауля, Вюльнера, Вант-Гоффа, выполненные в конце прошлого века, превратили эту возможность в реальность. Эти работы позволили применить уравнение термодинамики газов к жидким растворам. Рассмотрим путь, который открыли указанные работы.

Давление пара воды в равновесии с жидкой водой определяется равенством химических потенциалов этого компонента в обеих фазах:  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж},\text{ж}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж},\text{г}}$ . Надстрочный кружок указывает на то, что равновесие пара рассматривается по отношению к чистой воде, находящейся под давлением 1 атм. В то же время равновесная ей парообразная вода может входить в состав других газов, образуя парциальное давление 0,031 атм при 25°С. Общее давление, под которым находится парообразная фаза, также равно 1 атм.

Растворим в воде какую-нибудь соль. В связи с тем, что вода распределится между частицами соли, ее химический потенциал изменится. Будем отмечать химический потенциал воды в этом состоянии индексом  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}}$ . Хотя здесь нет надстрочного кружка, этот потенциал тоже будем относить к общему давлению системы, равному 1 атм. Если вода, в которой растворена соль, придет в равновесие со своим паром, можно будет записать:  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г}}$ . Естественно, поскольку  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}} \neq \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж},\text{ж}}$ , то и  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г}} \neq \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г},\text{ж}}$ . Каждый из химических потенциалов газообразной фазы можно расписать в соответствии с (2.17). Равновесие газа с чистой водой в этом случае даст зависимость:  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г},\text{ж}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г},\text{г}} + RT \ln P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г}}$ . Надстрочным кружком при знаке давления отмечается то, что это парциальное давление паров воды устанавливается над чистой водой. Ранее мы уже определяли, что при температуре 25°С это давление составляет 0,031 атм, в то время как  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г},\text{г}}$  стандартизирует систему по отношению к общему давлению, равному 1 атм. Для раствора соли химический потенциал воды будет связан с парциальным давлением паров воды следующей зависимостью:  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г},\text{г}} + RT \ln P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г}}$ . Вычтем из этого уравнения предыдущее:

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж},\text{ж}} + RT \ln (P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г}} / P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г},\text{ж}}). \quad (2.53)$$

Как видим, химический потенциал компонента жидкого раствора, каковым в данном примере является вода, можно представить уравнением, похожим по виду на уравнение идеального газа (2.17). Рассчитать химический потенциал компонента жидкого раствора гораздо труднее, чем вывести уравнение. Для этого необходимо располагать давлением паров компонента над его чистым жидким состоянием, давлением паров этого компонента над раствором и знать функциональную зависимость между отношением давлений и концентрацией компонента.

Прежде чем рассматривать возможные связи между этими величинами, придадим уравнению (2.53) более компактный вид, воспользовавшись предложением Г.Н. Льюиса. Г.Н. Льюис ввел обозначение:

$$P_A / P_A^{\text{г}} = a_A. \quad (2.54)$$

Тогда уравнение (2.53) примет вид:

$$\mu_A^{\text{ж}} = \mu_A^{\text{ж},\text{ж}} + RT \ln a_A. \quad (2.55)$$

Символ  $a_A$  назван активностью компонента  $A$ . Он позволяет отвлечься от того факта, что химический потенциал компонента жидкого раствора определяется не его концентрацией в растворе, а отношением парциальных давлений. Подходя с чрезмерной требовательностью к (2.54), нужно было бы сказать, что активность представляет собой отношение летучестей:

$$a_A = f_A / f_A^{\text{г}}. \quad (2.56)$$

Но при низких парциальных давлениях компонентов, как это видно было из предыдущей главы, во многих случаях можно пользоваться значениями парциальных давлений.

Естественно, что чем больше содержание компонента в растворе, тем большим будет его парциальное давление над раствором. Самой простой связью между этими величинами, которую можно предположить, оказывается следующая:

$$P_A/P_A^\circ = N_A, \quad (2.57)$$

где  $N_A$  — мольная доля компонента в растворе. Тогда уравнение (2.55) приобретет следующую простую форму, позволяющую легко связать концентрацию и химический потенциал:

$$\mu_A^{\text{ж}} = \mu_A^{\circ, \text{ж}} + RT \ln N_A. \quad (2.58)$$

Если экспериментальная проверка подтверждает такое согласование концентрации с химическим потенциалом компонента, то мы говорим, что компонент ведет себя, как компонент идеального жидкого раствора. В соответствии с выводом уравнения (2.58) достаточно убедиться в правильности (2.57), что очень легко сделать для летучих компонентов.

Особенности компонента идеального жидкого раствора следующие.

1. Мольный объем компонента жидкой фазы не зависит от его концентрации в растворе и остается равным мольному объему чистого вещества. Действительно, мольная доля компонента в жидком растворе не зависит от приложенного давления. Поэтому производная по последнему члену уравнения (2.58) при постоянной температуре равна нулю. Тогда

$$(\partial \mu_A^{\text{ж}} / \partial P)_T = (\partial \mu_A^{\circ, \text{ж}} / \partial P)_T = \bar{V}_A. \quad (2.59)$$

Но производная  $(\partial \mu_A^{\circ, \text{ж}} / \partial P)_T$  относится к чистому компоненту. Поэтому из равенства (2.59) следует, что парциальный мольный объем компонента, находящегося в составе раствора, соответствует молекулярному объему чистого компонента.

2. Энтропия компонента жидкого идеального раствора изменяется аналогично изменению энтропии газового идеального раствора.

Дифференцирование уравнения (2.58) по температуре дает

$$(\partial \mu_A^{\text{ж}} / \partial T)_A = (\partial \mu_A^{\circ, \text{ж}} / \partial T)_P + R \ln N_A.$$

Используем (2.2) для  $P = \text{const}$ . Тогда  $(\partial G / \partial T)_P = -S$ . Дифференцируем повторно по компоненту  $n_A$ :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dn_A} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P &= - \left( \frac{\partial S}{\partial n_A} \right)_P = -\bar{S}_A; \\ \frac{d}{dT} \left( \frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_P &= -\bar{S}_A = \left( \frac{\partial \mu_A}{\partial T} \right)_P. \end{aligned} \quad (2.60)$$

Учитывая это, получаем

$$\bar{S}_A = S_A^\circ - R \ln N_A. \quad (2.61)$$

Отметим, что несмотря на то, что поведение энтропии компонента жидкого раствора напоминает поведение энтропии идеального газа, давление

паров компонента над раствором не обязательно будет подчиняться законам идеальных газов.

Поскольку  $N_A < 1$ , то из уравнения (2.61) следует, что энтропия одного моля компонента в жидком растворе всегда больше мольной энтропии чистого компонента.

3. Образование раствора из чистых компонентов не сопровождается тепловым эффектом.

Разделим уравнение (2.73) на  $T$ :  $\mu^{\text{ж}}/T = \mu^{\circ, \text{ж}}/T + R \ln N$ . Прделав эту операцию, мы свели уравнение к такому виду, при котором последний член оказывается независимым от температуры. Поэтому

$$\left[ \frac{\partial (\mu^{\text{ж}}/T)}{\partial T} \right]_P = \left[ \frac{\partial (\mu^{\circ, \text{ж}}/T)}{\partial T} \right]_P$$

Но  $[\partial (\mu^{\text{ж}}/T)/\partial T]_P = -\bar{H}^{\text{ж}}/T^2$ . Отсюда  $\bar{H}^{\text{ж}}/T^2 = H^{\circ, \text{ж}}/T^2$  и  $\bar{H}^{\text{ж}} = H^{\circ, \text{ж}}$ .

4. Теплоемкость растворенного компонента остается такой же, как теплоемкость растворяемого жидкого вещества. Поэтому растворение компонента не сопровождается тепловыми эффектами.

Из последнего  $(\partial \bar{H}^{\text{ж}}/\partial T)_P = (\partial H^{\circ, \text{ж}}/\partial T)_P = C_p^{\text{ж}}$

В связи с этими следствиями можно утверждать, что молекулярный объем идеальных жидких растворов будет равен средневзвешенному молекулярному объему компонентов; молекулярная энтальпия раствора равна средневзвешенной молекулярной энтальпии компонентов; молекулярная теплоемкость представляет собой средневзвешенную молекулярную теплоемкость компонентов.

Уравнению (2.57) удобно придать следующую форму:

$$P_A = N_A P_A^{\circ} \quad (2.62)$$

Эта зависимость, экспериментально найденная Ф.М. Раулем в 1884 г., носит название закона Рауля. Согласно (2.62) можно рассчитать давление паробразной фазы компонента над раствором, зная парциальное давление, которое создается над чистым компонентом, и мольную долю компонента в растворе. Рассмотренное в предыдущей главе парциальное давление паров воды над водными растворами солей не слишком высоких концентраций описывается законом Рауля. Обращаем внимание, что закон Рауля, используемый обычно на практике для определения относительной влажности воздуха, — следствие применения законов термодинамики для закрытых систем.

Возьмем гетерогенную систему, содержащую жидкую и газообразную фазы. В жидкой фазе растворена соль, обладающая настолько низким давлением паров, что в расчетах им можно пренебречь (например NaCl). В изобарно-изотермических условиях энергия Гиббса всей системы, как экстенсивная величина, является функцией количества всех участвующих компонентов:  $G = f(n_A^{\text{ж}}, n_A^{\text{г}}, n_B^{\text{ж}})$ ;

$$dG = \mu_A^{\text{ж}} dn_A^{\text{ж}} + \mu_A^{\text{г}} dn_A^{\text{г}} + \mu_B^{\text{ж}} dn_B^{\text{ж}}$$

Что касается компонента B (растворенной соли), то поскольку он не может переходить в газообразную фазу, а из закрытой системы деться ему некуда, то  $dn_B^{\text{ж}} = 0$  и  $\mu_B^{\text{ж}} dn_B^{\text{ж}} = 0$ . Между жидкой и газообразной фазой распределяется компонент A. Но так как система закрытая, то  $n_A^{\text{ж}} + n_A^{\text{г}} = \text{const}$ . В результате  $dn_A^{\text{ж}} = -dn_A^{\text{г}}$ . Учитывая эти особенности закрытой системы,

изменение ее энергии Гиббса теперь может быть записано следующим образом:  $dG = \mu_A^{\text{ж}} dn_A^{\text{ж}} - \mu_A^{\text{г}} dn_A^{\text{ж}}$ .

Поиски минимума энергии Гиббса, осуществляемые известным уже способом, приводят к условию  $\mu_A^{\text{ж}} = \mu_A^{\text{г}}$ . Если компонент  $A$ , составная часть жидкого раствора, ведет себя идеальным образом, то  $\mu_A^{\text{ж}} = \mu_A^{\circ, \text{ж}} + RT \ln N_A$ . Для газовой составляющей  $\mu_A^{\text{г}} = \mu_A^{\circ, \text{г}} + RT \ln P_A$ .

Приравняем эти уравнения по химическим потенциалам и получим:

$$\ln P_A = [(\mu_A^{\circ, \text{ж}} - \mu_A^{\circ, \text{г}}) / RT] + \ln N_A.$$

Легко видеть, что выражение в скобках можно представить, как логарифм давления пара над чистой жидкостью  $A$ . Действительно, химический потенциал парциального давления газа описывается зависимостью  $\mu_A^{\text{г}} = \mu_A^{\circ, \text{г}} + RT \ln P_A$ . Но для чистой жидкости зависимость иная:  $\mu_A^{\text{ж}} = \mu_A^{\circ, \text{ж}}$ . В случае, если система закрыта, то  $\mu_A^{\circ, \text{ж}} = \mu_A^{\circ, \text{г}} + RT \ln P_A^{\circ}$ ;  $\ln P_A^{\circ} = (\mu_A^{\circ, \text{ж}} - \mu_A^{\circ, \text{г}}) / RT$ . Таким образом,  $\ln P_A = \ln P_A^{\circ} + \ln N_A$  и  $P = N_A P_A^{\circ}$ .

При образовании раствора должно быть, как минимум, два компонента. Каким образом будет вести себя второй компонент, если первый подчиняется закону Рауля? Будет ли поведение одного из компонентов оказывать влияние на поведение второго?

Известно, что химические потенциалы компонентов бинарного раствора связаны между собой уравнением Гиббса—Дюгема (2.19). Представим химический потенциал первого компонента жидкого раствора следующим образом

$$\mu_1 = \mu_1^{\circ} + RT \ln(P_1 / P_1^{\circ}) = \mu_1^{\circ} + RT \ln P_1 - RT \ln P_1^{\circ}.$$

Индексы, свидетельствующие о принадлежности компонента жидкой фазе, здесь опущены. Мы это будем делать везде, где такая принадлежность ясна из текста. Поскольку при постоянной температуре и постоянном общем давлении  $P_1^{\circ}$  — постоянно, изменение химического потенциала первого компонента будет зависеть только от  $P_1$ . Это позволяет записать:  $d\mu_1 = RT d \ln P_1$ .

Аналогичная зависимость должна иметь место и для второго компонента. Используя уравнение Гиббса—Дюгема можно перейти к следующему уравнению:

$$N_1 d \ln P_1 + N_2 d \ln P_2 = 0. \quad (2.63)$$

Новая зависимость (2.63) именуется уравнением Дюгема—Маргулеса. В отличие от уравнения Гиббса—Дюгема здесь компонент, поименованный одинаковым индексом, принадлежит разным фазам. Так как было принято, что первый компонент подчиняется закону Рауля, то уравнение (2.63) можно переписать следующим образом:

$$(P_1 / P_1^{\circ}) d \ln P_1 + N_2 d \ln P_2 = 0; \quad (P_1 / P_1^{\circ}) (dP_1 / P_1) + N_2 d \ln P_2 = 0;$$

$$dP_1 / P_1^{\circ} + N_2 d \ln P_2 = 0.$$

Если первый член этого уравнения интегрировать от  $P_1^{\circ}$  до  $P_1''$ , то это выглядело бы следующим образом:

$$(1/P_1^{\circ}) \int_{P_1^{\circ}}^{P_1''} dP_1 = (1/P_1^{\circ})(P_1'' - P_1^{\circ}) = P_1''/P_1^{\circ} - P_1^{\circ}/P_1^{\circ} = N_1'' - N_1^{\circ}.$$

Тогда в дифференциальной форме этот член можно представить:  $dP_1/P_1^0 = dN_1$ . Таким образом  $dN_1 + N_2 d \ln P_2 = 0$ . Для закрытой системы  $dN_1 = -dN_2$ . Очевидно,  $d \ln P_2 = -dN_1/N_2 = dN_2/N_2 = d \ln N_2$ . Интегрирование этого выражения дает окончательный ответ

$$\int_{\ln P_2^0}^{\ln P_2} d \ln P_2 = \int_0^{\ln N_2} d \ln N; \ln(P_2/P_2^0) = \ln N_2; N_2 = P_2/P_2^0.$$

Результат заставляет сделать следующий вывод: если первый компонент подчиняется закону Рауля, то этому закону должен подчиняться и второй компонент раствора.

Такие растворы, в которых жидкие компоненты ведут себя как компоненты идеальных газов, довольно редки. Обычно их образуют жидкие органические вещества, близкие по своей природе. В качестве примера на рис. 2.10 охарактеризован раствор, компонентами которого являются бензол и толуол.

Вывод о том, что второй компонент будет подчиняться закону Рауля, если поведение первого описывается этим же законом, оказывается единственным. Связано это с особенностями дифференцирования уравнения (2.55). Для вывода уравнения (2.58) было сделано самое простое из возможных допущений:  $a_A \equiv P_A/P_A^0 = N_A$ . Но ведь это не единственно возможный вариант. Можно допустить более сложную зависимость. Например

$$a_A \equiv P_A/P_A^0 = N_A \gamma_A, \quad (2.64)$$

где  $\gamma_A$  — постоянная величина. В этом случае уравнение (2.55) преобразуется к виду

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln N_A \gamma_A = \mu_A^0 + RT \ln N_A + RT \ln \gamma_A. \quad (2.65)$$

Поскольку  $\gamma_A$  постоянная величина, то  $d\mu_A = RT d \ln N_A$ , что неотлично от рассмотренного ранее случая.

Допустим, что  $A$  — второй компонент раствора, тогда получим вывод: если первый компонент подчиняется закону Рауля, то второй компонент будет подчиняться либо этому же закону, либо закону, охарактеризованному уравнением (2.65). В этом случае активность компонента в растворе не равна мольной доле, а пропорциональна ей.

Уравнением (2.65) также описывается поведение компонентов идеального раствора, что очевидно из следующего:  $\mu = \mu^0 + RT \ln \gamma + RT \ln N$ . Второй член, стоящий справа от знака равенства — постоянная величина в силу постоянства  $\gamma$ . Его можно объединить со стандартной свободной энергией. Условимся временно отличать стандартные химические потенциалы от потенциалов чистых веществ значком  $\ominus$ . Тогда  $\mu_A + RT \ln \gamma_A = \mu_A^{\ominus}$ , откуда

$$\mu_A^{\text{ж}} = \mu_A^{\ominus, \text{ж}} + RT \ln N_A. \quad (2.66)$$

Эта стандартизация отличается от той, которая принята для газов. Составим уравнение (2.66) с (2.17). Равновесие газа с раствором определится равенством химических потенциалов. Откуда  $\mu_A^{\ominus, \text{ж}} + RT \ln N_A = \mu_A^{\ominus, \text{г}} + RT \ln P_A$ ;  $\ln(P_A/N_A) = (\mu_A^{\ominus, \text{г}} - \mu_A^{\ominus, \text{ж}}) / RT$ .

$$P_A/N_A = \exp(-\Delta\mu^{\ominus} / RT). \quad (2.67)$$

Сравнивая этот результат с (2.64), получаем  $\gamma^{\text{г}} = \exp[-(\mu_A^{\ominus, \text{г}} - \mu_A^{\ominus, \text{ж}}) / RT]$ .

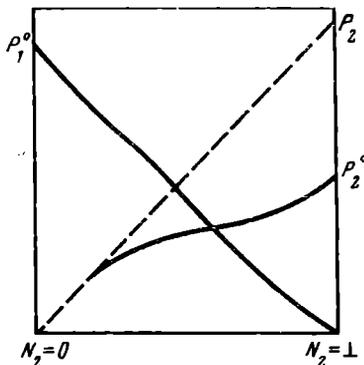
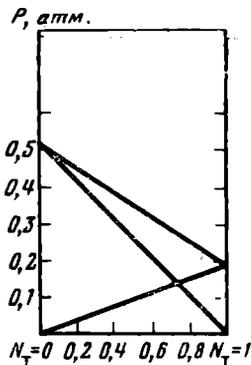


Рис. 2.10. Давление паров над бинарным раствором бензол—толуол,  $t = 60^\circ \text{C}$  [14]

Рис. 2.11. Давление паров над компонентами раствора, один из которых подчиняется закону Генри

Величина, стоящая справа от знака равенства, — постоянная при постоянных температуре и давлении. Она именуется константой Генри, обозначается символом  $K$ , а компонент, поведение которого в растворе описывается уравнением (2.66), подчиняется закону Генри.

Для компонента, подчиняющегося закону Генри,  $P = NP^0 \gamma$ . Это значит, что при  $N = 1$ ,  $P = P^0 \gamma$ . Вывод, как видим, несколько неожиданный: над чистым компонентом давление не будет соответствовать чистому компоненту. Такой вывод, по крайней мере в качественном плане, наводит на мысль, что у веществ, подчиняющихся закону Генри, не может быть достигнуто такое состояние, когда компонент раствора предстанет в чистом виде.

В соответствии с законом Генри и принятыми обозначениями, (2.67) можно записать так:  $P/N = K$ , где  $K$  — постоянная. В дифференциальной форме:  $dP/dN = K$ . Согласуя эти два решения, получаем

$$dP/dN = P/N \quad (2.68)$$

Производная параболической функции  $y = ax^n$  имеет следующий вид  $dy/dx = ny/x$ . Если  $n$  превращается в единицу, то первообразная функция становится линейной. Линейная зависимость (2.68) должна быть исключена, поскольку при  $N = 1$ ,  $P \neq P^0$ . Отсюда следует, что закон Генри выполняется при условии

$$\lim_{N \rightarrow 0} (P/N) = K$$

для любого компонента раствора.

Бинарный раствор, в котором первый компонент подчиняется закону Рауля, а второй закону Генри, представлен на рис. 2.11. Как видно из рисунка, подчинение закону Генри имеет место при очень низких концентрациях. Далее идет экстраполяция на мнимое давление  $P_2^0$  по линейному закону. Таким образом  $P_2^0$  — это парциальное давление чистого компонента, сохраняющего такие свойства, которые он имеет в состоянии бесконечно разбавленного раствора. Из рис. 2.11 видно, что эти свойства не похожи на свойства чистого вещества. Соответственно этому  $\mu_2^0$  — стандартный химический потенциал одного моля чистого компонента с такими свойствами, которые он имел бы в бесконечно разбавленном растворе. Утверждение, что  $\mu_2^0$  относится к чистому веществу, обусловлено тем,

что эта величина получена линейной экстраполяцией свойств компонента на  $N_2 = 1$  по уравнению (2.66). Говоря о свойствах такого чистого вещества, нужно избегать иллюзии, будто бы эти свойства можно отнести к какому-то реальному чистому компоненту. Такое представление оказалось бы ошибочным, что очевидно из рис. 2.11. Свойства реального чистого компонента будут совпадать с его свойствами при бесконечном разбавлении только тогда, когда компонент во всем диапазоне концентраций подчиняется закону Рауля. Такие примеры в природных процессах крайне редки. Поэтому нужно привыкнуть к странно звучащему определению, что  $\mu_2^\ominus$  — это стандартный химический потенциал чистого вещества, находящегося в состоянии бесконечно большого разбавления. Растворимость компонента зависит от растворителя, в котором этот компонент растворяется. Так, растворимость сахара будет различной в воде и керосине. А так как стандартный химический потенциал  $\mu_2^\ominus$  выводится не из свойств чистого вещества, а из свойств, которые имеет компонент в бесконечно разбавленном растворе, и поэтому связан с растворителем, то информацию о  $\mu^\ominus$  необходимо дополнить. Для того чтобы можно было пользоваться уравнением химического потенциала идеального газа, применяя его к компоненту жидкого раствора, мы должны принять следующий характер стандартизации: *стандартный химический потенциал, т. е. энергия Гиббса одного моля чистого компонента, который рассматривается как растворенное вещество, выводится из таких свойств, которыми он обладает в данном растворителе, находясь в состоянии бесконечно разбавленного раствора*. В то же время химический потенциал растворителя представляет собой свободную энергию одного моля чистого вещества.

**Растворимость газов в воде.** Как следует из предыдущего раздела, константа Генри, рассчитываемая уравнением (2.67), точно определена только для бесконечно разбавленного раствора. Все параметры состояния также характеризуют особенности компонента, относящиеся к его бесконечно разбавленному состоянию. Например, парциальный мольный объем, являясь производной по давлению стандартного химического потенциала, представляет собой результат линейной экстраполяции с бесконечно большого разбавления на  $P = P^\ominus$ :  $(\partial \mu^\ominus / \partial P)_T = \bar{V}$ , где  $\bar{V}$  — парциальный мольный объем чистого компонента, находящегося в состоянии бесконечно большого разбавления. При переходе к реальным концентрациям этот объем будет изменяться. Аналогичные замечания относятся к энтропии, энтальпии, теплоемкости.

Несмотря на отмеченные особенности, ограничивающие практическое приложение приведенных уравнений, есть целая группа веществ, для которых закон Генри применим и в области конечных, хотя и низких концентраций. Как показали И.Р. Кричевский и Я.С. Казарновский [24] на примере азота и водорода, для растворенных в воде газов закон Генри с высокой точностью может быть использован до давлений 1000 атм газа над раствором в диапазоне температур от 0 до 100° С.

Газ, находящийся над раствором, при сравнительно небольших давлениях подчиняется законам идеальных газов. Поэтому изменение его химического потенциала может быть записано уравнением (2.17). Равновесие этого газа с его фазой, растворенной в воде, для закрытой системы определяется равенством их химических потенциалов:  $\mu_A^r = \mu_A^x$ , что после подстановки (2.17) и (2.66) приводит к уже известной зависимости (2.67).

Физический смысл константы Генри следующий: если бы газ, растворенный в воде, во всем диапазоне концентраций вплоть до  $N_A = 1$  подчинялся закону Генри, то константа Генри отражала бы давление газа над его жидкой фазой, имеющей свойства, присущие растворенному в воде газу в

состоянии бесконечного разбавления. Так как различные газы отличаются своими константами Генри, то, следовательно, каждая идеализированная субстанция чистого растворенного газа будет характеризоваться своим собственным равновесным давлением и отличаться по  $\mu^\ominus$ . Поэтому, если у всех газов создать одинаковое давление над водой, например 1 атм, то растворимость каждого окажется различной.

Поскольку стандартные и химические потенциалы растворенного в воде газа и газа, находящегося над водой, изменяются с изменением температуры и давления, то, как следует из (2.67), изменение будет испытывать и мольная доля растворенного газа при постоянном парциальном давлении его над раствором. Рассмотрим изменение растворимости газа от температуры. Для этого положим, что над водой находится газ при стандартном давлении, равном 1 атм. Воспользовавшись уравнением (2.67), проведем следующие преобразования

$$N_A = 1/K_A; \ln N_A = -\ln K_A; \ln N_A = -\mu_A^{\ominus, ж} / RT + \mu^{\ominus, г} / RT.$$

При постоянном давлении данного газа над раствором, равном 1 атм, изменение его мольной доли в растворе с температурой можно определить дифференцированием

$$R (\partial \ln N / \partial T)_p = \Delta H^\circ / T^2,$$

где  $\Delta H^\circ = (H^{\ominus, ж} - H^{\ominus, г})$  — приращение энтальпии. Обратная ей величина ( $H^{\ominus, г} = H^{\ominus, ж}$ ) представляет теплоту испарения одного моля гипотетической жидкости со свойствами растворенного газа в состоянии бесконечного разбавления. Интегрируя полученное выражение от 298,15 К до произвольной температуры  $T$ , получаем

$$\ln N_T = \ln N_{298} + 1/R \int_{298}^T \frac{\Delta H^\circ}{T^2} dT. \quad (2.69)$$

Это уравнение нельзя решить, пока неизвестна зависимость изменения теплоты испарения гипотетического газа от температуры. Скорость изменения приращения энтальпии с температурой определяется приращением теплоемкости:  $[\partial \Delta H / \partial T]_p = \Delta C_p$ .

Феноменологическая термодинамика не располагает законами, определяющими это приращение. Приращение теплоемкости, различное у разных газов, должно быть определено экспериментально. В соответствии с результатами экспериментов подбирается зависимость  $\Delta C_p = f(T)$ .

Вид полинома одной из составляющей приращения — теплоемкости газов — нами уже рассматривался ранее. Из чисто практических соображений мы условились пользоваться зависимостью (2.46). Если допустить, что теплоемкость растворенного в воде газа изменяется по тому же закону, что и газа, находящегося с ним в равновесии над раствором, и отличается от этого газа только на постоянную величину, то тогда для газа газообразной фазы можно записать:  $C_p = a + bT + cT^{-2}$ . Аналогичное уравнение для растворенного в жидкости газа  $C_p = a' + bT + cT^{-2}$ . Разность этих теплоемкостей дает постоянную величину:  $\Delta C_p = \Delta a = \text{const}$ . Это позволит выразить изменение энтальпии следующим образом:

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta C_p T + c,$$

где  $c$  — константа интегрирования. Подставив это выражение в (2.69), получим:

$$\ln N_T = \ln N_{298} + 1/R \left( \Delta H_{298}^\circ \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} + \Delta C_p \int_{298}^T \frac{dT}{T} + c \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \right).$$

Решая эту зависимость и объединяя постоянные, получаем следующее уравнение:

$$\ln N = A + B/T + c \ln T. \quad (2.70)$$

Здесь  $A$ ,  $B$  и  $c$  — константы, характерные для данной пары жидкость—газ, подбираемые на основании опытных данных. Согласие опытных данных при разных температурах с уравнением (2.70) должно свидетельствовать о правильности предположения, что  $\Delta C_p = \text{const}$ .

Описание изменчивости константы Генри в воде, а следовательно и мольной доли при постоянном давлении данного газа, как функцию температуры с помощью полинома (2.70) использовали Д.Д. Эли (1939, 1944), Д.Н. Глу и Э.А. Мелвин-Хьюз (1953), Т.Дж. Моррисон и Н.Б. Джонстон (1958), Г.А. Монтомери, Н.С. Том и А. Кокбэн (1964) и др.

Уравнение, определяющее изменение мольной доли при постоянном давлении газа примет более сложный вид в том случае, если зависимость приращения теплоемкости от температуры представить в виде линейного уравнения  $\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT$ . Уравнение (2.69) тогда преобразуется к виду  $\ln N = A' + B'/T + C' \ln T + D'T$ . Это уравнение применяли, в частности, Е.И. Грин и Д.К. Каррит [56] для описания насыщения воды кислородом при разных температурах. Наконец, аппроксимацию изменения теплоемкости растворенных в воде газов от температуры можно провести независимым уравнением, аналогичным по структуре уравнению (2.46) для газов. Уравнение приращения теплоемкости тогда будет иметь форму  $\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta c/T^2$ . Решая с помощью его (2.69), приходим к следующей зависимости:

$$\ln N = a_0 + a_1/T + a_2/T^2 + a_3 \ln T + a_4 T. \quad (2.71)$$

Таким образом, вид уравнения, отражающего растворимость газа в жидкости как функцию температуры, определяется исходным уравнением приращения теплоемкости. Так как уравнение теплоемкости произвольно задается любой аппроксимацией опытных данных, то уравнение, описывающее насыщение газом жидкости при различных температурах, может иметь любой и какой угодно сложный вид. Возникает вопрос: насколько целесообразно усложнять это уравнение?

Б.Б. Бенсон и Д. Краузе [52] использовали следующий трехчлен уравнения (2.71):

$$\ln N = a_0 + a_1/T + a_2/T^2. \quad (2.72)$$

При этом они показали, что дополнение этого полинома последующими членами не улучшит воспроизводимость экспериментальных данных. Члены уравнения (2.72) представляют собой разложение в ряд по степеням  $1/T$ . В этом случае разность теплоемкостей должна быть определена зависимостью  $\Delta C_p = \Delta c/T^2$ . Следовательно, уравнения теплоемкостей газообразной и растворенной в воде фаз отличаются между собой на третий вириальный коэффициент. В дальнейших расчетах мы будем использовать данные Б.Б. Бенсона и Д. Краузе [52].

Из (2.67) следует, что изменение мольной доли газа в растворе не однозначно связано с давлением, но зависит еще от величины константы Генри. Задав постоянным давление данного газа, равным 1 атм, по изменению мольной доли растворенного газа можем судить об изменении константы Генри с температурой.

Будем изменять температуру так, чтобы мольная доля увеличилась до единицы. Тогда (2.72) превратится в трехчлен, разрешимый относительно температуры:  $a_0 + a_1/T + a_2/T = 0$ .

Полученное значение температуры соответствует гипотетическим условиям, при которых растворенный газ доведен до чистого жидкого состояния (естественно, со свойствами бесконечно разбавленного раствора), константа Генри равна единице и давление этого газа над его жидкой фазой равно 1 атм. Из объяснения очевидно, что полученная температура ( $T_1$ ) будет представлять температуру кипения гипотетического газа при стандартном давлении. Насколько эта величина отличается от температуры кипения реального сжиженного газа, видно из следующего сопоставления: нормальная температура кипения ( $T_b$ ) кислорода равна 90К. Полученное по уравнению (2.72) при  $N = 1$  значение  $T_1 = 168,22$  К. Для гелия  $T_b = 4,3$  К, а  $T_1 = 130,89$ . Для азота  $T_b = 77,3$  К, а  $T_1 = 163,22$  К. Этот пример призван проиллюстрировать следующее. Несмотря на то, что уравнение (2.72) хорошо описывает изменение растворимости газа с температурой, гипотетическое жидкое состояние чистого растворенного вещества существенно отличается от свойств реального сжиженного газа. По мере изменения концентрации раствора свойства растворенного газа все время изменяются. Не следует забывать, что температура кипения  $T_1$  гипотетического чистого сжиженного газа может быть различной для разных растворителей, поскольку свойства растворенного компонента в бесконечно разбавленном растворе зависят от свойств растворителя.

Используя формальные представления о гипотетической температуре кипения, Б.Б. Бенсон и Д. Краузе придали уравнению (2.72) следующий вид:

$$\ln N = A_1(T_1/T - 1) + A_2(T_1/T - 1)^2. \quad (2.73)$$

Коэффициент  $A_2$  пропорционален приращению теплоемкости в точке перехода жидкой фазы в газообразную при гипотетической температуре  $T_1$ . Интересно, что для всех неполярных газов эта величина оказалась постоянной и равной 36,855.

Для диапазона природных сред, с которыми имеет дело литолог, можно сделать следующие выводы.

1. С повышением температуры системы растворимость всех газов уменьшается. Если растворимость каждого газа при 0°С принять равной 100%, то, как видно из рис. 2.12, снижение растворимости с повышением температуры у разных газов происходит по-разному. Наиболее чувствительным в этом отношении является углекислый газ, а наименее чувствительным — азот, представляющий основной компонент атмосферы. Поэтому в направлении холодных климатических зон вода избирательно насыщается углекислым газом по сравнению с остальными компонентами атмосферы.

2. В связи с разными значениями константы Генри, газовый состав воды отличается от газового состава атмосферы, что демонстрируется на рис. 2.13.

Уравнение (2.57) получено для условий равновесия компонента в газовой и жидкой фазе. Само же это равновесие определялось равенством химических потенциалов. Из ранее изложенного материала должно быть ясно, что равновесие может быть определено равенством химических потенциалов только для закрытой системы. Можно ли применять в этом случае закон Генри к анализу природных процессов? Можно ли, например, по содержанию какого-либо растворенного атмосферного газа в реке, озере или океане судить о том, что насыщена данная вода этим газом или нет? Ответ должен быть положительным. Мы сами ограничиваем размеры системы. Ограничение можно сделать таким, что в систему будет включен данный водный объект и вся атмосфера.

Проведенный выше анализ в полной мере можно применить не только к жидким, но и к твердым растворам. Химический потенциал — это то изменение энергии Гиббса всей системы, которое происходит при добавлении какого-либо компонента в расчете на один моль этого компонента. Если система состоит из двух компонентов, то суммирование их химических потенциалов определяет энергию Гиббса двухкомпонентного раствора. Таким образом  $G_{\text{общ}} = \bar{G}_1 + \bar{G}_2 = \bar{H}_1 - T\bar{S}_1 + \bar{H}_2 - T\bar{S}_2$ . Если образуются

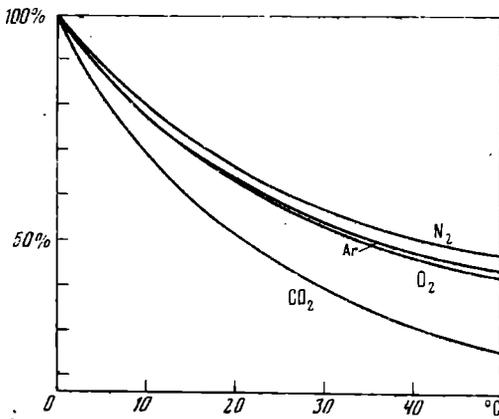


Рис. 2.12. Растворимость газов в воде, как функция температуры

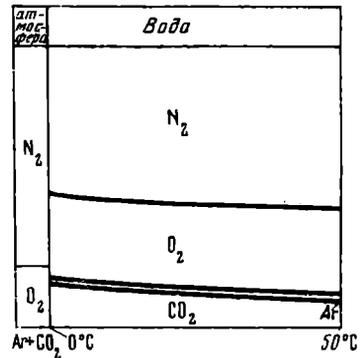


Рис. 2.13. Сопоставление газового состава атмосферы с растворенными газами воды, находящимися в равновесии с атмосферой

твердые идеальные растворы, то согласно уже выявленным особенностям  $\bar{H} = \bar{H}^\circ$ , а на основании (2.61)  $\bar{S} = S^\circ - R \ln T$ . Для идеальных растворов поэтому  $G_{\text{общ}} = H_1^\circ - TS_1^\circ + H_2^\circ - TS_2^\circ + RT (\ln N_1 + \ln N_2)$ ;  $G_{\text{общ}} = G_1^\circ + G_2^\circ + RT \ln N_1 N_2$ . Поскольку  $N_1$  и  $N_2$  оба меньше единицы, то  $RT \ln N_1 N_2 < 0$ . В связи с этим

$$G_{\text{тв. раств}} < (G_1^\circ + G_2^\circ).$$

Очевидно, образование идеальных твердых растворов сопровождается понижением свободной энергии.

Когда речь шла о том, что в теплых океанических водах образуется арагонит, свободная энергия которого выше, чем у кальцита, то указывалось, что устойчивость арагониту могла придать примесь стронцианита. Так как тип кристаллической решетки у этих минералов один и тот же, то принципиально можно было допустить образование такого твердого раствора. Свободная энергия стронцийсодержащего арагонита будет ниже свободной энергии кальцита. Однако такое решение задачи наталкивает лишь на путь экспериментальной проверки: далеко не всегда растворяющиеся друг в друге компоненты образуют идеальные растворы. Может оказаться, что при смещении двух компонентов изменение энтальпии внесет такой вклад, который скомпенсирует изменение энтропии. Если бы не этот фактор, то в природе никогда не встречались бы чистые кристаллы.

**Растворы электролитов.** В случаях, которые рассматривались ранее, парциальное давление компонента над раствором можно было описать следующим обобщенным уравнением:

$$P_A = N_A r P_A^\circ. \quad (2.74)$$

В этом уравнении  $r$  — постоянная величина, отличная от единицы при подчинении растворенного компонента закону Генри, и равная единице, если компонент  $A$  описывается законом Рауля. Строго говоря, в уравнении (2.74) вместо парциальных давлений должны были бы стоять летучести. Но давление паров компонентов, с которыми имеют дело при решении литологических задач в природных системах таково, что разница между парциальным давлением и летучестью совершенно незначительна. Если поведение компонента раствора укладывается в рамки какого-либо из ука-

$m_{\text{HCl}}$	$P_{\text{HCl}}, \text{ атм}$	$P_{\text{H/д}}^{\circ}, \text{ атм}$	$P_r^{\circ}, \text{ атм}$
4	$2,395 \cdot 10^{-5}$	$3,56 \cdot 10^{-4}$	$3,80 \cdot 10^{-4}$
5	$6,974 \cdot 10^{-5}$	$8,44 \cdot 10^{-4}$	$9,14 \cdot 10^{-4}$
6	$1,842 \cdot 10^{-4}$	$1,89 \cdot 10^{-3}$	$2,07 \cdot 10^{-3}$
7	$4,579 \cdot 10^{-4}$	$4,09 \cdot 10^{-3}$	$4,54 \cdot 10^{-3}$
8	$1,110 \cdot 10^{-3}$	$8,81 \cdot 10^{-3}$	$9,92 \cdot 10^{-3}$
9	$2,539 \cdot 10^{-3}$	$1,82 \cdot 10^{-2}$	$2,07 \cdot 10^{-2}$
10	$5,526 \cdot 10^{-3}$	$3,62 \cdot 10^{-2}$	$4,17 \cdot 10^{-2}$

\* Н/г — не диссоциированный.

занных законов, то справедливым должно быть постоянство следующего отношения:

$$P_A / N_A = \text{const.} \quad (2.75)$$

Исследуем, насколько подчиняется этой закономерности раствор хлористого водорода в воде. Воспользуемся для этой цели тщательно выполненными экспериментами Батесона и Киршмана. Результаты измерения давления хлористого водорода над соответствующим водным раствором взяты из работы Г.Н. Льюиса и М. Рендалла [26] и приведены в первых двух графах табл. 2.13. Здесь концентрация выражена в моляльности — количестве молей HCl, растворенных в 1 кг H<sub>2</sub>O.

Для использования этой таблицы при проверке закономерности (2.75) необходимо вначале определить мольную долю. Молярная доля компонента связана с моляльностью известной зависимостью

$$N_{\text{HCl}} = m_{\text{HCl}} / (55,51 + m_{\text{HCl}}),$$

где 55,51 — число молей воды в 1 кг. Если бы хлористый водород подчинялся какому-то из рассмотренных нами ранее законов, то согласно (2.75) отношение

$$P_{\text{HCl}}(m_{\text{HCl}} + 55,51) / m_{\text{HCl}}$$

не должно зависеть от  $P_{\text{HCl}}$  или  $m_{\text{HCl}}$  и всегда быть постоянным. Пересчет данных Батесона и Киршмана, приведенный в третьей графе табл. 2.13, не подтверждает этого. Мы можем убедиться, что и пары воды над раствором хлористого водорода также ведут себя странным образом.

Для идеальных растворов, т.е. таких, компоненты которых подчиняются закону Рауля, парциальное давление паров воды определяется из очевидной зависимости

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = N_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}.$$

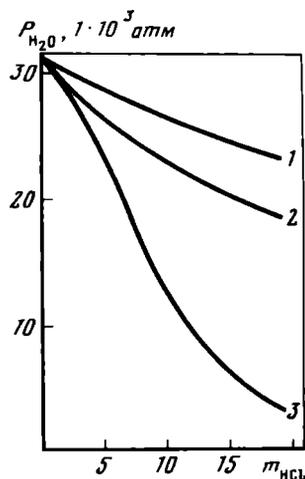
Если бы хлористый водород в растворе вел себя как единый компонент идеального раствора, то тогда парциальное давление воды можно было бы определить из следующего выражения

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 55,51 P_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} / (55,51 + m_{\text{HCl}}).$$

На рис. 2.14 изображена эта зависимость, рассчитанная по данным И.Е. Вознесенской и Г.И. Микулина [8] для реального давления паров воды над

Рис. 2.14. Парциальное давление паров  $H_2O$  над раствором хлористого водорода

1 —  $HCl$  ведет себя как один компонент; 2 —  $HCl$  распадается на два компонента; 3 — реальное давление паров



раствором хлористого водорода. Отличия в поведении паров воды над реальным и идеальным растворами наступают уже при крайне низких концентрациях  $HCl$ . При низких концентрациях эти отличия можно однако существенно уменьшить, если принять во внимание диссоциацию хлористого водорода в воде. Будем считать, что соляная кислота полностью диссоциирует на ионы. Тогда молярная доля воды определится следующим образом:  $N_{H_2O} = 55,51 / (55,51 + m_{H^+} + m_{Cl^-})$ . Но поскольку  $m_{H^+} = m_{Cl^-} = m_{HCl}$ , то же самое можно записать через нейтральную соль:

$$N_{H_2O} = 55,51 / (55,51 + 2m_{HCl}). \quad (2.76)$$

Расчет давления паров воды с использованием этой молярной доли дает близкое соответствие с реальным давлением паров в области низких концентраций соляной кислоты. Но для высоких концентраций все же наблюдаются большие расхождения. В области приведенных в таблице молярностей отношение  $P_{HCl} / (2m_{HCl} + 55,51) / m_{HCl}$  также оказывается непостоянным, что видно из 4-й графы табл. 2.13.

Приведенный пример показывает, что помимо рассмотренных ранее, существует еще один класс растворов, у компонентов которых отношение парциального давления паров над раствором к парциальному давлению паров над чистым компонентом не связано с концентрацией линейной зависимостью. Для таких растворов уравнение (2.55) останется не более, чем определением химического потенциала, не имеющим практического приложения, если не будет найден какой-то выход по связи концентрации с активностью.

В поисках такого выхода вспомним, что закономерности изменения давления паров воды над раствором при низкой концентрации растворенного вещества лучше описываются соотношением (2.57) при условии полной диссоциации второго компонента. Это не случайно. Существует ряд фактов, показывающих, что многие соединения, именуемые электролитами, попав в растворитель, испытывают диссоциацию на ионы. Поэтому уравнение (2.55) целесообразно применять не ко всему электролиту, а к отдельным ионам. Тогда для раствора хлористого водорода вместо одного уравнения химического потенциала появятся два:

$$\mu_{H^+} = \mu_{H^+}^{0,ж} + RT \ln a_{H^+};$$

$$\mu_{Cl^-} = \mu_{Cl^-}^{0,ж} + RT \ln a_{Cl^-}.$$

В общем виде для отдельного иона

$$\mu_i = \mu_i^{0,ж} + RT \ln a_i, \quad (2.77)$$

где  $a_i$  — активность какого-либо иона. Нельзя сказать, что этим достигнуто радикальное решение вопроса. Наоборот в таком случае теряется возмож-

ность связи концентрации с парциальным давлением. Кроме того, при подобном разделении предполагается, что ионы в растворе ведут себя независимо, как идеальные газы, в чем виден отзвук представлений, высказанных в свое время С. Аррениусом. В действительности не всегда электролит полностью распадается на ионы. Часть заряженных частиц может создавать комплексы или образовывать ионные пары. Однако количественная картина таких связей далеко не однозначна. Так, например, Р. Робинсон и Р. Стокс считают, что есть целый класс электролитов, которые полностью распадаются на ионы. Они пишут что "этот класс включает в себя водные растворы галогенидов щелочных металлов, галогенидов и перхлоратов переходных металлов. Основным критерием принадлежности электролита к данному классу служит отсутствие точных доказательств образования каких-либо форм ассоциации. Поскольку справедливость такого доказательства может быть отчасти вопросом личного мнения (это в первую очередь касается доказательства ассоциации ионов), то невозможно в данном пункте достичь общего согласия" [33, с. 71].

В дальнейшем при анализе ионного состава морской воды, мы коснемся тех сложностей, которые возникают при попытках выделения ассоциатов. Но сейчас примем (2.77) как первый этап отражения концентрации иона и связанного с ней химического потенциала.

Аналогично (2.64) введем обозначение

$$a_i = N_i f_i, \quad (2.78)$$

где  $f_i$  — в отличие от (2.64) не постоянная, а переменная величина. Объемная (2.77) и (2.78) находим

$$\mu_i = (\mu_i^\circ + RT \ln N_i) + RT \ln f_i. \quad (2.79)$$

Выражение в скобках аналогично (2.58), т.е. представляет химический потенциал иона  $i$ , который ведет себя, как компонент идеального раствора. Множитель  $f_i$ , стоящий под знаком логарифма, "исправляет" химический потенциал с учетом всех отклонений поведения реального компонента по сравнению с идеальным. При этом каждой  $N_i$  соответствует свой исправляющий множитель  $f_i$ . Этот множитель получил название "рационального коэффициента активности". Рациональный коэффициент активности, как и активность, безразмерен. Уравнение (2.79) предполагает, что в бесконечно разбавленных растворах  $f \rightarrow 1$  и растворенное вещество ведет себя как компонент идеального раствора. Это предположение достаточно аргументировано тем, что все растворенные вещества в бесконечно разбавленном растворе подчиняются закону Генри.

На практике обычно пользуются моляльными концентрационными единицами. Множитель, приводящий в соответствие активность и концентрацию, выраженную в молях на кг  $H_2O$  называют практическим коэффициентом активности и обозначают символом  $\gamma$ . Связь его с рациональным коэффициентом активности устанавливают так, чтобы химический потенциал не зависел от формы выражения концентрации. В соответствии с этим сравниваются две шкалы

$$\mu_i = \mu_i^\circ(N) + RT \ln N_i f_i;$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ(m) + RT \ln m_i \gamma_i.$$

Рассмотрим связь коэффициентов активности этих шкал на примере ионов хлора. Так как  $\mu_{Cl^-}$  не зависит от концентрированной шкалы, то  $\mu_{Cl^-}^\circ(N) + RT \ln [m_{Cl^-} / (55,51 + 2m_{HCl})] f_{Cl^-} = \mu_{Cl^-}^\circ(m) + RT \ln m_{Cl^-} \gamma_{Cl^-}$ .

$$\mu_{Cl^-}^\circ(N) - \mu_{Cl^-}^\circ(m) = RT \ln (55,51 + 2m_{HCl}) + RT \ln (\gamma_{Cl^-} / f_{Cl^-}). \quad (2.80)$$

Используем граничные условия. В соответствии с законом Генри при  $m_{\text{Cl}^-} \rightarrow 0$ ,  $\gamma_{\text{Cl}^-} \rightarrow 1$  и  $f_{\text{Cl}^-} \rightarrow 1$ . Тогда для бесконечно разбавленного раствора:

$$\mu_i^{\circ}(m) = \mu_i^{\circ}(N) - RT \ln 55,51. \quad (2.81)$$

Подставляем полученное выражение в (2.80) и учитываем (2.76). В результате чего находим

$$\gamma_{\text{Cl}^-} = f_{\text{Cl}^-} N_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (2.82)$$

Очевидно при низких концентрациях  $\gamma_{\text{Cl}^-}$  и  $f_{\text{Cl}^-}$  не сильно отличаются друг от друга, поскольку  $N_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow 1$ . Важно здесь другое: при переходе от мольных долей к моляльности изменяются условия стандартизации, что видно из (2.81). Произведение  $m_i \gamma_i$  тоже именуется активностью. Но и здесь, пока не найдена зависимость между  $m_i$  и  $\gamma_i$ , связь между концентрацией и активностью остается неопределенной.

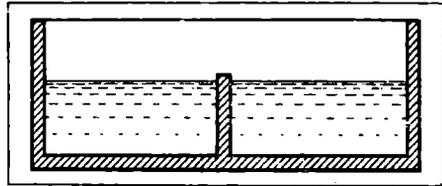


Рис. 2.15. Модель изопиестической системы

Как уже было сказано, допустив полную диссоциацию растворенного соединения, мы тем самым лишились возможности выразить активность ионов через их парциальные давления. Это значит, мы отказались от возможности экспериментального получения данных о величине химического потенциала, заданного по определению уравнением (2.55). Затруднение можно обойти, проделав следующий мысленный опыт.

Система состоит из двух сосудов, контактирующих между собой только газообразными продуктами (рис. 2.15). В каждый сосуд залито по 55,51 молей воды. После добавления хлористого водорода в газообразную фазу системы часть его растворится в воде и между газообразным и растворенным в обоих сосудах HCl установится равновесие. Поскольку оба сосуда находятся под одним и тем же давлением HCl, в каждом из них количество растворенного хлористого водорода должно быть одним и тем же. Над каждым из них одно и то же парциальное давление паров воды, в силу того, что оба сосуда в контакте с одной и той же газообразной фазой. Теперь допустим, что в одном из сосудов хлористый водород, растворяясь, совершенно не диссоциирует. Для этой части системы можно записать уравнение Дюгема–Маргулеса (2.63), связывающее парообразную и жидкую фазы следующим образом:

$$55,51 d \ln P_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{HCl}} d \ln P_{\text{HCl}} = 0.$$

Для второго сосуда примем противоположную посылку, согласно которой растворенный хлористый водород испытывает полную диссоциацию на ионы. Связь между компонентами раствора определится уравнением Гиббса–Дюгема (2.19):

$$55,51 d \ln a_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{H}^+} d \ln a_{\text{H}^+} + m_{\text{Cl}^-} d \ln a_{\text{Cl}^-} = 0.$$

Согласно (2.54), активность воды можно представить как отношение парциальных давлений

$$d \ln a_{\text{H}_2\text{O}} = d \ln (P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}) = d \ln P_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Поскольку  $P_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$  — давление паров воды над чистой водой — величина при постоянной температуре постоянная, то  $d \ln P_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = 0$ . В растворе соляной кислоты, где нами принята полная диссоциация,  $m_{\text{H}^+} = m_{\text{Cl}^-} = m_{\text{HCl}}$ . Учитывая это, оба уравнения можно переписать:

$$55,51 d \ln P_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{HCl}} d \ln P_{\text{HCl}} = 0;$$

$$55,51 d \ln P_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{HCl}} d \ln a_{\text{H}^+} + m_{\text{HCl}} d \ln a_{\text{Cl}^-} = 0.$$

Оба сосуда находятся под одним и тем же давлением паров воды. При любых изменениях содержания хлористого водорода в газообразной фазе изменение давления паров воды у них будет идти по одному закону. Учитывая это, оба уравнения можно приравнять по  $d \ln P_{\text{H}_2\text{O}}$ . Это приводит к зависимости  $d \ln P_{\text{HCl}} = d \ln a_{\text{H}^+} + d \ln a_{\text{Cl}^-}$ . Выберем нижние пределы так, чтобы они соответствовали стандартному состоянию, а верхние — произвольному. Тогда, после интегрирования

$$\ln P_{\text{HCl}} / P_{\text{HCl}}^\circ = \ln a_{\text{H}^+} / a_{\text{H}^+}^\circ + \ln a_{\text{Cl}^-} / a_{\text{Cl}^-}^\circ;$$

$$a_{\text{HCl}} = a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-} / a_{\text{H}^+}^\circ a_{\text{Cl}^-}^\circ. \quad (2.83)$$

Сейчас вся сложность сводится к определению стандартного состояния. Рассмотрим сначала изменение химического потенциала нейтрального соединения — хлористого водорода. Согласно (2.55)

$$\mu_{\text{HCl}} = \mu_{\text{HCl}}^\circ + RT \ln a_{\text{HCl}}.$$

За стандартное состояние принимается такое, когда  $a_{\text{HCl}} = 1$ . Тогда  $\mu_{\text{HCl}} = \mu_{\text{HCl}}^\circ$ . Что это означает? Для электролита, как и для отдельного иона, можно записать  $m_{\text{HCl}} \gamma_{\text{HCl}} = a_{\text{HCl}}$ . Для того чтобы активность хлористого водорода была равна единице, необходимо увеличивать концентрацию HCl из бесконечно разбавленного раствора по  $m_{\text{HCl}} = 1$ , но так, чтобы свойства хлористого водорода в воде сохранились такими же, какие присущи этому электролиту в состоянии бесконечного разбавления. В этом случае коэффициент активности будет все время оставаться равным единице. Аналогичную операцию проведем для раствора, в котором предполагается полная диссоциация. Ясно, что в этом и в другом случаях мы имеем дело с гипотетическими растворами, т.е. такими, при которых данное вещество или ион ведут себя как компоненты идеального раствора. Таким образом при выражении концентрации в моляльных единицах  $\mu_{\text{HCl}}^\circ$ ,  $\mu_{\text{H}^+}^\circ$  и  $\mu_{\text{Cl}^-}^\circ$  — энергии Гиббса, относящиеся не к чистому веществу, а к одномоляльным идеальным растворам. К сожалению, обозначаются они так же как и чистые вещества. Итак, стандартизация производится так, чтобы  $a_{\text{HCl}}^\circ = a_{\text{H}^+}^\circ = a_{\text{Cl}^-}^\circ = 1$ . Тогда (2.83) можно переписать более кратко:

$$a_{\text{HCl}} = a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}. \quad (2.84)$$

Отсюда следует, что активность данного вещества равна произведению активности его ионов. Перепишем выражение (2.84) так, чтобы активность выражалась через принятое определение (2.54). Тогда  $P_{\text{HCl}} = a_{\text{H}^+} \times a_{\text{Cl}^-} P_{\text{HCl}}^\circ$ , где  $P_{\text{HCl}}^\circ$  — стандартизированная величина. Эта величина не отвечает давлению паров над чистым жидким хлористым водородом, но является постоянной. Ее можно вычислить. Для этого воспользуемся коэффициентами активности:

$$P_{\text{HCl}} / m_{\text{HCl}}^2 = \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-} P_{\text{HCl}}^\circ. \quad (2.85)$$

Слева от знака равенства стоят экспериментально определяемые величины. Справа — произведение двух переменных и постоянной, но не опре-

Таблица 2.14

Средний ионный коэффициент активности хлористого водорода ( $\gamma_{\pm}$ ), растворенного в воде, как функция концентрации

$m$	$P$ , атм	$P/m^2 \cdot 10^7$	$\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-}$	$\gamma_{\pm}$
0,001	$4,849 \cdot 10^{-13}$	4,849	0,933	0,966
0,002	$1,884 \cdot 10^{-12}$	4,710	0,906	0,952
0,005	$1,121 \cdot 10^{-11}$	4,484	0,863	0,929
0,01	$4,256 \cdot 10^{-11}$	4,256	0,819	0,905
0,02	$1,595 \cdot 10^{-10}$	3,988	0,767	0,876
0,05	$8,949 \cdot 10^{-10}$	3,580	0,689	0,830
0,1	$3,292 \cdot 10^{-9}$	3,292	0,634	0,796
0,3	$2,673 \cdot 10^{-8}$	2,970	0,572	0,756
0,5	$7,444 \cdot 10^{-8}$	2,978	0,573	0,757
1	$3,401 \cdot 10^{-7}$	3,401	0,654	0,809
2	$2,116 \cdot 10^{-6}$	5,290	1,018	1,009
3	$8,099 \cdot 10^{-6}$	8,999	1,732	1,316
4	$2,581 \cdot 10^{-5}$	16,131	3,105	1,762

деленной величины. В направлении к бесконечно разбавленным растворам реальные компоненты все в большей степени приближаются к компонентам идеального раствора. Это значит, что по мере разбавления оба коэффициента активности стремятся к единице, а отношение  $P_{\text{HCl}}/m_{\text{HCl}}^2$  стремится к  $P_{\text{HCl}}^0$ . Сложность слежения за отношением парциального давления хлористого водорода к квадрату концентрации заключается в том, что при моляльности ниже трех молей на кг, хлористый водород уже не создает парциальных давлений, которые могут быть экспериментально определены. Но это давление можно рассчитать по давлению паров воды, воспользовавшись уравнением Дюгема—Маргулеса (2.63). По данным табл. 2.14, составленной по материалам Р. Робинсона и Р. Стокса [33], можно проследить, как изменяется анализируемое отношение с уменьшением концентрации хлористого водорода. Рис. 2.16, вычерченный на основе табл. 2.15, свидетельствует, что в пределе отношение  $P/m^2$  примет значение, равное  $5,1960 \cdot 10^{-6}$  атм. Тогда  $P/(m^2 \cdot 5,1960 \cdot 10^{-6}) = \gamma_{\pm}$ . В четвертой графе табл. 2.14 приведены значения этого произведения. Имея возможность рассчитать произведение коэффициентов активности, ничего нельзя сказать о каждом коэффициенте активности в отдельности. Можно лишь говорить о среднем коэффициенте активности, который представляет собой корень квадратный из вычисленного произведения  $\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-}}$ . Значения среднего коэффициента активности приведены в пятой графе табл. 2.14.

Аналогичным образом можно представить зависимость между активностью растворенного хлористого натрия и его ионами, рассматривая модель с двумя сосудами, находящимися под общим давлением пара воды. Связь между активностью хлористого натрия и его ионами с учетом условий стандартизации запишется следующим образом:

$$P_{\text{NaCl}}/P_{\text{NaCl}}^0 = a_{\text{Na}^+} a_{\text{Cl}^-}; \quad P_{\text{NaCl}}/m_{\text{NaCl}}^2 = \gamma_{\text{Na}^+} \gamma_{\text{Cl}^-} P_{\text{NaCl}}^0$$

Так как  $P_{\text{NaCl}}$  крайне низко, расчет его можно осуществить, определяя парциальное давление паров воды и используя уравнение Дюгема—Маргулеса. Экстраполируя полученные данные до  $m = 0$ , находят, что  $P_{\text{NaCl}}^0 = 9,02 \cdot 10^{-127}$  атм. Это стандартное (условное) давление паров NaCl над

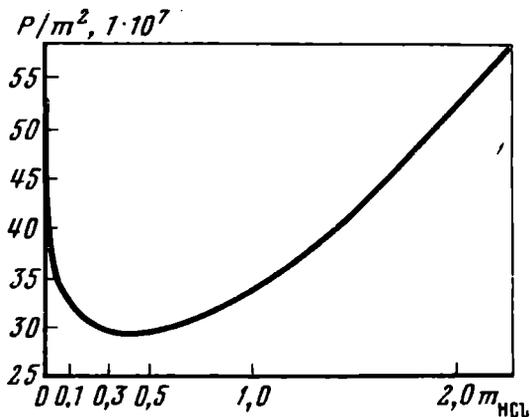


Рис. 2.16. Зависимость коэффициента активности хлористого водорода от концентрации в водном растворе

его одномоляльным идеальным раствором. Иногда можно встретить замечания, что такие цифры показывают, что будто бы термодинамика здесь не применима. Термодинамика имеет дело с макросистемами, а приведенное парциальное давление показывает, что одна молекула NaCl будет находиться в объеме  $4135 \cdot 10^{97} \text{ м}^3$  воздуха при общем давлении, равном 1 атм. Мнение насчет неприменимости термодинамики в этом случае ошибочно. Феноменологическая термодинамика не имеет дело с числом Авогадро. Ее не интересует, сколько молекул находится в литре воздуха. А парциальное давление нужно рассматривать как обычную интенсивную величину. Численное значение этой интенсивной величины можно сравнивать с любой другой для выявления направления процесса.

После этого отступления вернемся вновь к коэффициентам активности. После расчета стандартного парциального давления поваренной соли появляется возможность вычислить произведение коэффициентов активности иона натрия и хлора. Но и в этом случае индивидуальные коэффициенты активности остаются неопределенными. В табл. 2.15 приведены произведения коэффициентов активности хлоридов и бромидов, рассчитанные по материалам И.Е. Вознесенской [7]. Из таблицы видно, что произведения коэффициентов активности соединений, содержащих одинаковые катионы и разные анионы или одинаковые анионы и разные катионы, не совпадают. На первый взгляд представляется, что это можно отнести за счет разных индивидуальных коэффициентов активности составляющих соль ионов. Проверим это предположение.

На сколько отличается коэффициент активности хлора по сравнению с коэффициентом активности брома, можно определить, взяв отношение соединений с одним и тем же катионом. Так, если принять, что коэффициент активности каждого из входящих ионов изменяется только в зависимости от концентрации, то на протяжении всех концентраций должно быть:  $\gamma_{\text{Na}^+} \gamma_{\text{Cl}^-} / \gamma_{\text{Na}^+} \gamma_{\text{Br}^-} = \text{const}$ . Как обстоит дело реально, свидетельствуют данные табл. 2.16.

Как видно из этой таблицы, отношение  $\gamma_{\text{Cl}^-} / \gamma_{\text{Br}^-}$  изменяется как с изменением концентрации соли, так и с заменой катиона. Просматривая данные по горизонтальным стокам, можно сделать вывод, что коэффициент активности хлор-иона и бром-иона в растворах разных солей одной

Таблица 2.15

Произведение коэффициентов активности хлоридов и бромидов ( $T = 298,15K$ )

Газ	m			Газ	m		
	0,1	0,7	4,0		0,1	0,7	4,0
HCl	0,6336	0,5960	3,1046	HBr	0,6480	0,6642	5,8350
NH <sub>4</sub> Cl	0,5929	0,3906	0,3136	NH <sub>4</sub> Br	0,5655	0,3832	0,3272
LiCl	0,6241	0,5595	2,2801	LiBr	0,6336	0,5883	3,5986
NaCl	0,6053	0,4449	0,6178	NaBr	0,6115	0,4747	0,8649
KCl	0,5929	0,3957	0,3329	KBr	0,6006	0,3919	0,3329
RbCl	0,5837	0,3697	0,2894	RbBr	0,5822	0,3660	0,2642
CsCl	0,5715	0,3306	0,2247	CsBr	0,5685	0,3260	0,2088

Таблица 2.16

Отношение  $\gamma_{Cl^-}/\gamma_{Br^-}$  в зависимости от вида катиона и концентрации раствора

m	$\frac{\gamma_{H^+}\gamma_{Cl^-}}{\gamma_{H^+}\gamma_{Br^-}}$	$\frac{\gamma_{NH_4^+}\gamma_{Cl^-}}{\gamma_{NH_4^+}\gamma_{Br^-}}$	$\frac{\gamma_{Li^+}\gamma_{Cl^-}}{\gamma_{Li^+}\gamma_{Br^-}}$	$\frac{\gamma_{Na^+}\gamma_{Cl^-}}{\gamma_{Na^+}\gamma_{Br^-}}$	$\frac{\gamma_{K^+}\gamma_{Cl^-}}{\gamma_{K^+}\gamma_{Br^-}}$	$\frac{\gamma_{Rb^+}\gamma_{Cl^-}}{\gamma_{Rb^+}\gamma_{Br^-}}$	$\frac{\gamma_{Cs^+}\gamma_{Cl^-}}{\gamma_{Cs^+}\gamma_{Br^-}}$
	0,1	0,9778	1,0485	0,9850	0,9899	0,9872	1,0026
0,7	0,8973	1,0193	0,9510	0,9372	1,0097	1,0101	1,0141
4,0	0,5320	0,9584	0,6336	0,7143	1,0000	1,0954	1,0761

и той же концентрации имеют разные величины. Различия эти сглаживаются при низких концентрациях и увеличиваются при высоких. Для определения активности одной растворенной соли это не представляет помехи. Для исследования сложных растворов электролитов задача определения коэффициента активности иона по существу не разрешима. О степени насыщенности раствора данной солью можно судить по величине произведения активностей ионов. Для этого необходимо располагать данными о полных концентрациях ионов (комплексы и ассоциаты здесь не учитываются, поскольку модель предполагала полную диссоциацию) и их коэффициентах активности. Можно ли учесть коэффициент активности отдельного иона, если при одной и той же концентрации он имеет различное значение в зависимости от иона, с которым образует соль? Этого сделать нельзя, поскольку нет экспериментальной возможности отделить эффект, вызываемый катионом, от эффекта, вызываемого анионом. Как свидетельствует приведенный материал, определение произведения коэффициентов активности осуществляется косвенными методами. Был рассмотрен один из них, но все методы построены на оценке изменения свойств растворителя по отношению к нейтральному электролиту. А это не позволяет обнаружить изменения свойств растворителя, происходящие под действием отдельно взятого заряженного иона.

Поскольку у разных солей с общим ионом при одной и той же концентрации произведения коэффициентов активностей оказывается разным, не остается другого выхода, как определять средний коэффициент активности, в одинаковой степени относимый как к катиону, так и к аниону и отражающий усредненный эффект ионов в данной соли. Для растворов NaCl и KCl одинаковой концентрации, приближающейся к концентрации солей в морской воде (примерно 0,7 моля), соответствующие средние коэффициенты активности ионов равны  $\gamma_{\pm} = \gamma_{K^+} = \gamma_{Cl^-} = 0,629$  и

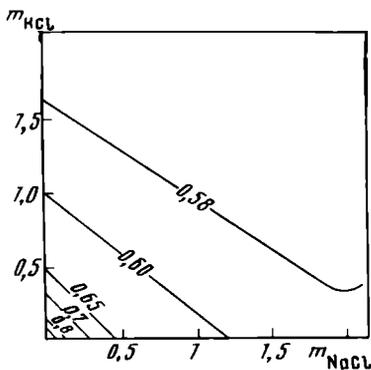


Рис. 2.17. Коэффициент активности KCl в смешанном водном растворе KCl и NaCl при 25° С

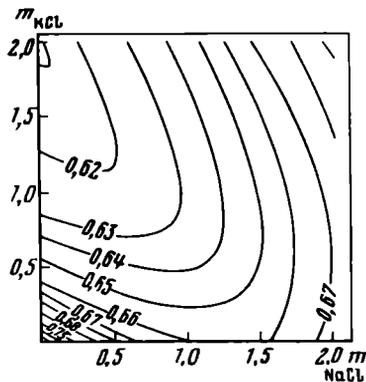


Рис. 2.18. Коэффициент активности NaCl в смешанном водном растворе KCl и NaCl при 25° С

$\gamma_{\pm} = \gamma_{\text{Na}^+} = \gamma_{\text{Cl}^-} = 0,667$ . С изменением концентрации средний коэффициент активности может изменяться в таких непредсказуемо широких размерах, что без специальных экспериментальных данных трудно предугадать активность соли, располагая только величиной ее концентрации.

На первый взгляд казалось бы, что для смесей солей NaCl и KCl можно было бы поступать следующим образом: принять для количества хлора, эквивалентного иону натрия, средний коэффициент активности NaCl, а для количества хлора, эквивалентного иону калия, — средний коэффициент активности KCl. Но катионы тоже взаимодействуют между собой, изменяя свойства растворителя. Опыты и расчеты показывают, что коэффициент активности хлора для KCl почти не изменяется при постоянной замене этой соли на NaCl при сохранении общей моляльности. В присутствии же KCl коэффициент активности иона хлора, относимого к NaCl, будет ощутимо изменяться. Характер таких изменений приведен на рис. 2.17 и 2.18, составленным по данным Г.И. Микулина и И.Е. Вознесенской [28]. На этих рисунках все точки на диагонали, проведенной с абсциссы на ординату, соответствуют постоянной общей концентрации, если диагональ соединяет величины одинаковой моляльности на разных осях.

Так обстоит дело в самых простых случаях, когда электролиты однозарядные. Для растворов образованных смесью солей, каждая из которых составлена из равновалентных ионов, метод постоянной общей концентрации для анализа коэффициентов активности уже оказывается непригодным. Как, например, изменять концентрационные соотношения NaCl и CaCl<sub>2</sub> для того, чтобы выяснить влияние Na<sup>+</sup> и Ca<sup>2+</sup> на средний коэффициент активности (или, что то же, на коэффициент активности иона хлора или на разницу коэффициентов активности Na<sup>+</sup> и Ca<sup>2+</sup>)? Речь, конечно, идет о том, чтобы найти такой метод привязки концентрации, при которой изменение соотношения NaCl и CaCl<sub>2</sub> в растворе меньше всего сказывалось бы на изменении средних коэффициентов активности.

Экспериментальные данные свидетельствуют, что при малых концентрациях коэффициент активности зависит не столько от концентрации ионов, сколько от концентрации зарядов. Результатом обобщения этих экспериментальных данных явилось введение понятия ионной силы раствора. Ионная сила может быть определена суммой произведений моляр-

ностей<sup>1</sup> ионов, умноженных на соответствующие квадраты валентностей ионов. Если электролит представлен солью  $K_2A_3$ , то ионная сила раствора, создаваемая этим электролитом, будет вычисляться по уравнению

$$I = \frac{1}{2} (2C_K z^2 + 3C_A z^2),$$

где  $z$  — валентность данного иона.

Связь между коэффициентом активности иона и ионной силой устанавливается нетермодинамическим путем. Для вывода формулы, определяющей такую связь, выбирается какой-нибудь ион раствора в качестве центрального и относительно его рассчитывается работа, которую нужно затратить, чтобы под влиянием кулоновских сил образовать ионную атмосферу из других заряженных ионов. Эта работа определяет отклонение реального раствора от идеального. Полученные данные распространяют на один моль ионов данного сорта и в результате получают следующее выражение

$$\lg \gamma_i = -Az^2 \sqrt{I}.$$

Здесь  $A$  — константа, зависящая от свойств растворителя, а  $z$  — валентность иона  $i$ . Ясно, что речь здесь идет об определении коэффициента активности индивидуального иона. Можно показать, что такого же типа уравнение пригодно для среднеионного коэффициента активности. В этом случае

$$\lg \gamma_{\pm} = -A|z_1 z_2| \sqrt{I}, \quad (2.86)$$

где  $|z_1 z_2|$  — абсолютная величина произведения валентностей ионов. В этом уравнении центральный ион является геометрической точкой. Если учесть, что приблизиться к центральному иону можно не ближе расстояния  $a$ , то можно получить более точную формулу

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A|z_1 z_2| \sqrt{I}}{1 + B \sqrt{I}}, \quad (2.87)$$

Появившаяся в знаменателе величина  $B$  пропорциональна  $a$  — наибольшему сближению ионов вокруг центрального.

Уравнение (2.87) можно уточнить, добавляя линейный по отношению ионной силы член:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A|z_1 z_2| \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I}) + bl. \quad (2.88)$$

В этом уравнении, предложенном Гуггенгеймом, величина  $b$  определяется подбором и уравнение распространяется на такой диапазон концентраций, при котором при заданном  $b$  ошибка вычисления  $\gamma$  не превышает ошибки эксперимента. Это обычно ограничивается ионной силой 0,1. Для приближенных расчетов можно воспользоваться модификацией Дэвиса, который принимает  $b = 0,1|z_1 z_2|$ .

Насколько отличаются реально определенные коэффициенты активности от вычисленных по приведенным уравнениям видно из табл. 2.17 и 2.18.

Еще более высокой точности можно достичь, используя уравнение  $\lg \gamma_{\pm} = -A|z_1 z_2| \sqrt{I} / (1 + Ba \sqrt{I}) + bl$ . Параметры  $A$  и  $B$  рассчитываются, а постоянные  $a$  и  $b$  подбираются путем решения системы уравнений по экспериментальным данным. С помощью этого уравнения можно описать коэффициент активности 1—1 электролита вплоть до одномолярной концентрации. Из сказанного очевидно, что данное уравнение является интерполяционным. Его целесообразно применять, когда по имею-

<sup>1</sup> Молярностью называют концентрацию компонента в молях на литр воды.

Таблица 2.17

Коэффициент активности хлорида натрия при 25°C [33]  $b = 0,16 \text{ дм}^3/\text{моль}$ 

$I$	$\gamma_{\pm}$ наблюдаемый	$\gamma_{\pm}$ (2.86)	$\gamma_{\pm}$ (2.87)	$\gamma_{\pm}$ (2.88)
0,001	0,9649	0,9634	0,9645	0,9649
0,005	0,9275	0,9200	0,9251	0,9268
0,01	0,9024	0,8890	0,8985	0,9018
0,05	0,8205	0,7652	0,8067	0,8217
0,1	0,7813	0,6869	0,7539	0,7822

Таблица 2.18

Коэффициент активности хлорида кальция при 25°C [33]  $b = 0,200 \text{ дм}^3/\text{моль}$ 

$I$	0,0048	0,0432	0,1200	0,235
$\gamma_{\pm}$ наблюдаемый	0,864	0,694	0,596	0,535
$\gamma_{\pm}$ (2.88)	0,862	0,682	0,579	0,519

щемуся набору экспериментальных данных, достаточных для определения  $a$  и  $b$ , хотя бы найти промежуточные значения. Но такие эксперименты, согласно уравнению (2.19), можно осуществить в общем случае только для бинарных растворов, когда одним из компонентов является испытуемая соль, а другим — вода. Геолог с такими случаями в своей практике не встречается. Но так как некоторые геохимики используют уравнение Дебая—Гюккеля для концентрированных многокомпонентных растворов, здесь естественно поставить вопрос: насколько это правомерно?

Для ответа на него обратимся к рис. 2.19. Кривая 1 отражает ход изменения среднеионного коэффициента активности NaCl в бинарном растворе при изменении ионной силы. Ионная сила для данного случая просто равна моляльности раствора. Кривая 2 — расчетная. Она получена по уравнению  $\ln \gamma_{\pm} = K_1 m^{1/2} / (1 + K_2 m^{1/2}) + 0,036(h-1)m$ . Это уравнение, используемое Чай-фу Паном [53] представляет собой одну из современных модификаций уравнения Дебая—Гюккеля. Здесь  $K_1 = -1,17604$ ,  $K_2 = 0,328618 a$ . Для поваренной соли  $a = 3,97 \text{ \AA}$ ,  $h = 3,5$ . Как видно на рисунке, приведенным выражением действительно хорошо описывается средний коэффициент активности в достаточно высокой области концентрации. Так обстоит дело для бинарной системы вода — NaCl. Но таким же экспериментальным путем, т.е. на основании изопиестических данных, можно обнаружить, что коэффициент активности NaCl не остается неизменным, если ввести третью соль в раствор. Это следует из кривой 3, которая относится к трехкомпонентной системе, представленной солями NaCl и CaCl<sub>2</sub>. Оказывается, что на фоне большого количества CaCl<sub>2</sub> коэффициент активности NaCl изменяет свое значение. А ведь уравнения (2.86) — (2.88) предполагают независимость коэффициента активности исследуемой соли от солевого фона. Согласно этим уравнениям коэффициент активности определяет только ионная сила.

Данные для построения кривой 3 заимствованы из работы [32]. Из этой же работы взяты данные для построения рис. 2.20, из которого следует, что с изменением солевого фона, даже при постоянной ионной силе

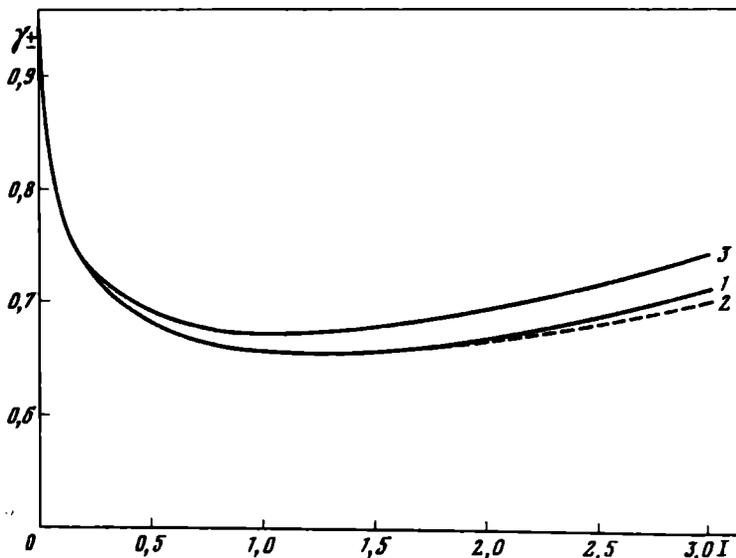


Рис. 2.19. Среднеионный коэффициент активности NaCl в водном растворе NaCl – CaCl<sub>2</sub> при 25° С

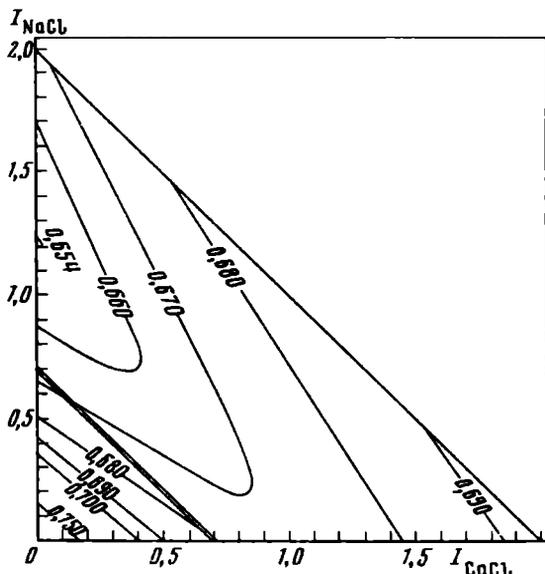


Рис. 2.20. Коэффициент активности NaCl в смешанном водном растворе NaCl – CaCl<sub>2</sub> при 25° С по данным [32]

среднеионный коэффициент активности NaCl испытывает изменения. Двойной линией на графике отмечена ионная сила морской воды. При этой ионной силе среднеионный коэффициент активности NaCl при смене солевого фона последовательно проходит значения от 0,667 до 0,680. Много это или мало? Все зависит от того, какие задачи нужно решать.

Для большинства химико-технологических задач эта разница не очень существенна. При решении геологических задач она может привести к ошибочным выводам.

Рассмотрим пример. Как показывает опыт, природная вода, будь это континентальный водоем, подземный водоносный горизонт или океан, очень слабо отклоняется от состояния насыщения по отношению к аутигенным минералам, с которыми она находится в контакте. Расчеты, основанные на табличных данных, всегда дают результат, в общем свидетельствующий о насыщенном растворе. Реальную картину можно было бы обнаружить только с помощью точных данных. Допустим, что нам каким-то невероятно сложным путем удалось установить совершенно точное произведение растворимости кальцита, которое при  $25^{\circ}\text{C}$  и общем давлении 1 атм оказалось равным  $1,127 \cdot 10^{-8}$ . Известно, что в морской воде содержание иона кальция составляет 0,0104 моль/кг, а содержание карбонатного иона —  $2,7 \cdot 10^{-8}$  моль/кг. Требуется определить направление процесса в этих условиях: будет ли осаждаться или растворяться карбонат кальция? Обычно коэффициент активности карбонатного иона оценивается величиной 0,018, а коэффициент активности иона кальция значением 0,22. В этом случае вычисленная величина  $IP = 1,112 \cdot 10^{-8}$  — вода хоть и близка к насыщению, карбонат кальция будет растворяться. Если взять  $\gamma_{\text{CO}_3^{2-}} = 0,020$ , а  $\gamma_{\text{Ca}^{2+}} = 0,23$ , то тогда  $IP = 1,292 \cdot 10^{-8}$ . Вода также близка к насыщению, но карбонат кальция будет осаждаться. Интересно, что такая же неопределенность получается при анализе вод карстовых областей. Наиболее надежное суждение о характере этих вод дают не термодинамические, а геологические результаты.

Вернемся к физической химии и распространим идею о коэффициенте активности на более сложные случаи. Рассмотрим минерал алюноген:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ . Если допустить, что это соединение полностью распадается на ионы, то, очевидно, в растворе количество молей катионов окажется в два раза большим, чем моляльность, определенная по самой соли  $m_{\text{Al}^{+3}} = 2m_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}$ . Из одного моля электролита при его диссоциации возникает три моля сульфатных ионов. Поэтому моляльность по сульфату в три раза больше моляльности полной соли  $m_{\text{SO}_4^{2-}} = 3m_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}$ . Так как активность полной соли рассматривается, как произведение моляльности на коэффициент активности, то

$$\begin{aligned} a_{\text{Al}^{+3}} &= m_{\text{Al}^{+3}} \gamma_{\text{Al}^{+3}} = 2m_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} \gamma_{\text{Al}^{+3}}; \\ a_{\text{SO}_4^{2-}} &= m_{\text{SO}_4^{2-}} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 3m_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}. \end{aligned} \quad (2.89)$$

Для того, чтобы перейти к активности всего растворенного соединения, воспользуемся уравнением Гиббса—Дюгема для двух вариантов, системы, как это уже было сделано ранее. Эти два варианта дают следующие уравнения:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} d \ln a_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} d \ln a_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 0;$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} d \ln a_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{Al}^{+3}} d \ln a_{\text{Al}^{+3}} + m_{\text{SO}_4^{2-}} d \ln a_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.$$

$m_{\text{H}_2\text{O}} = 55,51$  для обоих растворов;  $d \ln a_{\text{H}_2\text{O}}$  имеет один и тот же характер, поскольку обе части системы находятся под общей газовой фазой. Приравняв эти уравнения к первому члену, получаем

$$m_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} d \ln a_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = m_{\text{Al}^{+3}} d \ln a_{\text{Al}^{+3}} + m_{\text{SO}_4^{2-}} d \ln a_{\text{SO}_4^{2-}}.$$

Выражаем моляльность ионов через общую моляльность электролита:

$$m_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} d \ln a_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 2m_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} d \ln a_{\text{Al}^{+3}} + 3m_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} d \ln a_{\text{SO}_4^{2-}}.$$

Сокращаем на моляльность электролита:

$$d \ln a_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 2 d \ln a_{\text{Al}^{+3}} + 3 d \ln a_{\text{SO}_4^{2-}}.$$

Уравнение интегрируется от активности равной единице до произвольной активности. В результате приходим к зависимости  $a_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = a_{\text{Al}^{+3}}^2 a_{\text{SO}_4^{2-}}^3$ . Преобразуем это выражение, используя (2.89)  $a_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 2^2 \cdot 3^3 m_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}^5 \cdot \gamma_{\text{Al}^{+3}}^2 \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}^3$ . Обозначим  $\gamma_{\text{Al}^{+3}}^2 \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}^3 = \gamma_{\pm}^5$ . Отсюда, средняя активность отдельного иона может быть определена, как корень пятой степени из выражения, стоящего справа от знака равенства

$$a_{\pm} = \sqrt[5]{2^2 \cdot 3^3 m_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}^5 \gamma_{\pm}^5} = (2^2 \cdot 3^3)^{1/5} m_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} \gamma_{\pm} = m_{\pm} \gamma_{\pm}.$$

Откуда  $m_{\pm} = (\nu_1^{\nu_1} \nu_2^{\nu_2})^{1/(\nu_1 + \nu_2)} m_{\text{соли}}$ , где  $\nu_1$  и  $\nu_2$  — количество анионов и катионов, составляющих данную соль.

В этой модели, которая была рассмотрена, коэффициенты активности отражают отклонение поведения реальных компонентов раствора от их идеальных прототипов, независимо от того, какими причинами вызвано это отклонение: взаимодействием заряженных разноименных и одноименных частиц, образованием ассоциатов или какими-либо другими причинами. Допущения о полной диссоциации делаются всегда, когда неизвестно реальное состояние компонента в растворе, и даже в тех случаях, в которых соединение распадается на незаряженные частицы. В частности, при растворении в воде углекислого газа образуется углекислота, которая диссоциирует на ионы:  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ . Сложность определения соотношения  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{CO}_3$  в воде привела к допущению, что  $a_{\text{H}_2\text{CO}_3}/a_{\text{CO}_2} a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ , когда  $a_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$ ,  $a_{\text{H}_2\text{CO}_3} = a_{\text{CO}_2}$ . Это условие утверждает, что растворенный в воде углекислый газ создает такое же равновесное парциальное давление  $\text{CO}_2$  над раствором, как и  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , и что переход из одного состояния в другой не сопровождается изменением свободной энергии.

Подобные допущения, возникающие из той схемы анализа, результатом которой является выражение (2.84), иногда вызывают недоразумения. Формально казалось бы можно допустить, что

$$a_{\text{HCl}}/a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-} = 1 \text{ или } a_{\text{H}_2\text{CO}_3}/a_{\text{CO}_2} a_{\text{H}_2\text{O}} = 1,$$

т.е. количество недиссоциированных молекул хлористого водорода в растворе точно такое же, как и произведение ионов водорода и хлора или количество углекислоты в растворе одинаковое с количеством растворенного углекислого газа (активность воды в растворах низких концентраций близка к единице). Эта трактовка совершенно не верна. Нужно вспомнить, как формировалось представление, которое привело к (2.84). Речь шла о сопоставлении двух растворов. В одном из этих растворов предполагалась полная диссоциация соединения, в другом — полное отсутствие диссоциации. Если в каждом растворе будет содержаться одинаковое количество растворенного соединения, то активность этого соединения, определяемая в одном растворе, будет равна произведению активностей ионов этого же соединения в том растворе, где была допущена полная диссоциация. Согласно эти представления, сделаем следующий вывод: если допустить, что соединение в растворе присутствует в такой форме, какой является его парообразная фаза, то это соединение должно обладать такими термодинамическими характеристиками, которые присущи произведению активностей ионов.

Рассматривавшиеся до сих пор коэффициенты активности включали основное допущение — полную диссоциацию электролита. Было доказа-

но, что часто ионы в растворе, сближаясь до определенного предела, вступают в химическую связь и образуют сложные частицы — комплексы. Заряд такой сложной частицы становится иным, чем был у отдельных ионов. Иногда комплекс оказывается нейтральным. Выясним, каким образом в таком случае связаны между собой активность и концентрация частиц, на которые соль распадается в растворе. Снова воспользуемся методом представления системы из двух частей. Будем считать, что в одной части идет полная диссоциация, а в другой частичная, благодаря образованию комплексов. Возьмем в качестве электролита азотнокислый свинец  $Pb(NO_3)_2$ . Там, где предполагалась полная диссоциация, уравнением Гиббса—Дюгема концентрации и активности будут связаны следующим образом:

$$55,51 d \ln a_{H_2O} + m_{Pb^{+2}} d \ln a_{Pb^{+2}} + m_{NO_3^-} d \ln a_{NO_3^-} = 0.$$

Фактически это соединение диссоциирует на ионы:  $Pb^{+2}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Pb(NO_3)^+$ .

В соответствии с этим для второй части системы уравнение Гиббса—Дюгема будет представлено так:

$$55,51 d \ln a_{H_2O} + m'_{Pb^{+2}} d \ln a'_{Pb^{+2}} + m'_{NO_3^-} d \ln a'_{NO_3^-} + m'_{Pb(NO_3)^+} d \ln a'_{Pb(NO_3)^+} = 0.$$

При одинаковом изменении концентрации соли обоими вариантами предполагаются одинаковые изменения парциального давления воды. Поэтому уравнение можно приравнять по первому члену:

$$m_{Pb^{+2}} d \ln a_{Pb^{+2}} + m_{NO_3^-} d \ln a_{NO_3^-} = m'_{Pb^{+2}} d \ln a'_{Pb^{+2}} + m'_{NO_3^-} d \ln a'_{NO_3^-} + m'_{Pb(NO_3)^+} d \ln a'_{Pb(NO_3)^+}. \quad (2.90)$$

Штрихами отмечается то, что массы соответствующих частиц в разных сосудах системы разные. Пока не доказано обратного, будем полагать, что активности соответствующих ионов в разных сосудах тоже разные. Поэтому они также отличаются надстрочным штрихом.

Для дальнейшего преобразования необходимо привести массы к одной и той же эквивалентной величине. В той части системы, где имеет место полная диссоциация, это сделать просто:

$$m_{Pb^{+2}} = m_{Pb(NO_3)_2}; \quad m_{NO_3^-} = 2m_{Pb(NO_3)_2}.$$

В той же части, где диссоциация неполная, этого сделать нельзя, пока не будет введено новое понятие о степени диссоциации.

Степенью диссоциации  $\alpha$  называется отношение количества полностью продиссоциировавших молекул к общей массе растворенных частиц. Применительно к данной соли полную диссоциацию отражает масса ионов свинца. Общее количество растворенной соли  $m_{Pb(NO_3)_2}$ . Тогда  $\alpha = m'_{Pb^{+2}} / m_{Pb(NO_3)_2}$ . Откуда  $m'_{Pb^{+2}} = \alpha m_{Pb(NO_3)_2}$ .

Масса закомплексованных молекул будет определяться общим количеством растворенного вещества за вычетом той части, которая претерпела диссоциацию. Поэтому  $m'_{Pb(NO_3)^+} = m_{Pb(NO_3)_2} - \alpha m_{Pb(NO_3)_2}$ ;  $m'_{NO_3^-} = (1 - \alpha) m_{Pb(NO_3)_2}$ . Если бы соль полностью распалась на простые ионы, то концентрация ионов  $NO_3^-$  была бы в два раза большей, чем количество растворенной соли:  $m_{NO_3^-} = 2m_{Pb(NO_3)_2}$ . Но реальное содержание иона  $NO_3^-$  будет уменьшено на величину комплекса. Поэтому  $m'_{NO_3^-} = 2m_{Pb(NO_3)_2} - m'_{Pb(NO_3)^+}$ .

Воспользуемся тем, что комплекс  $PbNO_3^+$  уже определен, и сделаем замену:  $m'_{NO_3^-} = 2m_{Pb(NO_3)_2} - (1 - \alpha)m_{Pb(NO_3)_2} = (1 + \alpha)m_{Pb(NO_3)_2}$ .

Подставим полученные значения ионов, выраженные через соль, в уравнение (2.90). Тогда равновесное сосуществование двух подсистем определяется условием

$$d \ln a_{Pb^{+2}} + 2 d \ln a_{NO_3^-} = \alpha d \ln a'_{Pb^{+2}} + (1 + \alpha) d \ln a'_{NO_3^-} + (1 - \alpha) d \ln a'_{PbNO_3^+} \quad (2.91)$$

В подсистеме, описывающей неполную диссоциацию, между компонентами должно существовать равновесие, определяемое условием:

$$\mu_{Pb^{+2}} + \mu_{NO_3^-} = \mu_{PbNO_3^+}.$$

Заменяя дифференциал химического потенциала дифференциалом активности, воспользовавшись для этой цели уравнением (2.77), получаем:

$$d \ln a'_{Pb^{+2}} + d \ln a'_{NO_3^-} = d \ln a'_{PbNO_3^+}.$$

После подстановки полученного результата в (2.91), придем к следующей зависимости:  $d \ln a_{Pb^{+2}} + 2 d \ln a_{NO_3^-} = d \ln a'_{Pb^{+2}} + 2 d \ln a'_{NO_3^-}$ . Интегрируя от активности каждого иона, равной единице, до произвольной, находим:  $a_{Pb^{+2}} a_{NO_3^-}^2 = a'_{Pb^{+2}} a_{NO_3^-}^2$ . А так как  $a_{Pb(NO_3)_2} = a_{Pb^{+2}} a_{NO_3^-}^2 = a'_{Pb(NO_3)_2}$ .

Очевидно, произведение активностей частиц ионов отражает активность всего соединения. Это произведение будет иметь одно и то же значение независимо от того, образуются в растворе комплексы или нет. Однако, в каждой подсистеме массы соответствующих ионов будут различными, в соответствии с чем  $m_{Pb^{+2}} \gamma_{Pb^{+2}} m_{NO_3^-}^2 \gamma_{NO_3^-}^2 = m'_{Pb^{+2}} \gamma'_{Pb^{+2}} m_{NO_3^-}^2 \gamma_{NO_3^-}^2$ .

Выразив ионы через соль и производя сокращения, находим:  $2^2 \gamma_{\pm}^3 = \alpha (1 + \alpha)^2 \gamma_{\pm}^3$ . В общем случае связь между коэффициентами активности в двух шкалах, соответствующих разным представлениям о диссоциации, определяется следующим образом. Если соединение  $M_{\nu_1} X_{\nu_2}$  дает комплекс  $M_{n_1} X_{n_2}$ , то для катионов:  $m'_1 = \alpha \nu_1 m$ ; для анионов:  $m'_2 = [\nu_2 - (1 - \alpha) n_2 \nu_1 / n_1] m$ ; для комплексов:  $m'_3 = (1 - \alpha) (\nu_1 / n_1) m$ .

Стандартные энергии Гиббса отдельных ионов. Решение проблемы определения стандартных термодинамических данных ионов выглядит следующим образом. По полученным тем или иным путем значениям  $P_{\text{газ}}^{\circ}$  можно определить стандартную энергию Гиббса. Для рассматривавшегося ранее хлористого водорода эти операции сводятся к следующему:

$$\mu^{\circ, \Gamma} = \mu_{\text{HCl}}^{\circ, \Gamma} + RT \ln P_{\text{HCl}};$$

$$\mu^{\circ, \text{ж}} = \mu_{\text{HCl}}^{\circ, \text{ж}} + RT \ln a_{\text{HCl}}.$$

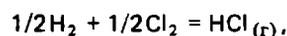
С учетом состояния равновесия, после приравнивания химических потенциалов это выражение приводит к условию:

$$\mu^{\circ, \text{ж}} = \mu^{\circ, \Gamma} + RT \ln P_{\text{HCl}}^{\circ} \quad (2.92)$$

Так как  $P_{\text{HCl}}^{\circ} = 5,196 \cdot 10^{-7}$  атм, то

$$\mu_{\text{HCl}}^{\circ, \text{ж}} = \mu_{\text{HCl}}^{\circ, \Gamma} - 35870. \quad (2.93)$$

Табличная величина  $G_{\text{HCl}}^{\circ, \Gamma}$  равна  $-95345$  Дж. Это значение свободной энергии соответствует сжиганию водорода в токе хлора.



где  $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  и  $\text{HCl}_{(\text{г})}$  приведены к давлению, равному 1 атм. Поэтому

$$G_{\text{HCl}}^{\circ, \Gamma} - (1/2 G_{\text{H}_2}^{\circ, \Gamma} + 1/2 G_{\text{Cl}_2}^{\circ, \Gamma}) = 95345.$$

Это значение  $G_{\text{HCl}}^{\circ}$  подставим в выражение (2.93) :

$$G_{\text{HCl}}^{\circ, \text{ж}} = 1/2 G_{\text{H}_2}^{\circ, \text{г}} + 1/2 G_{\text{Cl}_2}^{\circ, \text{г}} - 131215.$$

Поскольку  $a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-} / a_{\text{HCl}} = 1$ , то  $G_{\text{HCl}}^{\circ, \text{ж}} = G_{\text{H}^+}^{\circ, \text{ж}} + G_{\text{Cl}^-}^{\circ, \text{ж}}$ . Учитывая это, выражение свободной энергии растворенного хлористого водорода, можно записать следующим образом:

$$(G_{\text{H}^+}^{\circ, \text{ж}} - 1/2 G_{\text{H}_2}^{\circ, \text{г}}) + (G_{\text{Cl}^-}^{\circ, \text{ж}} - 1/2 G_{\text{Cl}_2}^{\circ, \text{г}}) = -131215 \text{ (Дж)}. \quad (2.94)$$

Выражение (2.94) отражает суммарный эффект следующих энергетических актов.

1. Электрохимическая реакция между газообразным водородом, находящимся под давлением 1 атм и ионами водорода, активность которых в растворе равна единице.

2. Сопряженно с этой протекающая электрохимическая реакция между газообразным хлором, находящимся под давлением 1 атм, и ионами хлора.

Принципиально можно было создать такую электрохимическую ячейку, в которой переход электронов от водорода к хлору осуществлялся бы по проводнику. В этом случае в результате образования одномолярного раствора хлористого водорода через проводник выделилась бы энергия, пригодная для выполнения полезной работы в количестве 131215 Дж, как это следует из (2.94). Зная изменение свободной энергии при протекании такой реакции, ничего нельзя сказать о величинах свободных энергий, соответствующих превращению газообразного водорода в ион водорода и газообразного хлора в ион хлора. Поэтому условились о следующей относительной шкале. За точку отсчета значений свободных энергий ионов принята реакция

$$1/2 \text{H}_2(\text{г}) - e = \text{H}^+. \quad (2.95)$$

Свободной энергии этой реакции приписано значение 0. В соответствии со сказанным

$$(G_{\text{H}^+}^{\circ, \text{ж}} - 1/2 G_{\text{H}_2}^{\circ, \text{г}}) = 0. \quad (2.96)$$

Тогда  $G_{\text{Cl}^-}^{\circ, \text{ж}} - 1/2 G_{\text{Cl}_2}^{\circ, \text{г}} = -131215$ . Но  $G_{\text{Cl}_2}^{\circ, \text{г}}$  — значение свободной энергии, относительно которой рассматривают все остальные состояния хлора. Поэтому  $\Delta G_{\text{Cl}^-}^{\circ, \text{ж}} = 131215 \text{ (Дж)}$ .

Располагая значением свободной энергии хлор-иона, можно рассчитать свободную энергию иона натрия. Ранее было показано, что  $P_{\text{NaCl}}^{\circ} = 9,02 \cdot 10^{-127}$ . Пользуясь уже готовой схемой (2.92), запишем  $G_{\text{NaCl}}^{\circ, \text{ж}} = G_{\text{NaCl}}^{\circ, \text{г}} - 719456$ . Значение свободной энергии сжигания натрия в атмосфере хлора, соответствующее реакции  $\text{Na}(\text{к}) + 1/2 \text{Cl}_2(\text{г}) = \text{NaCl}(\text{г})$  равно 326352 Дж. Поэтому при стандартных условиях  $G_{\text{NaCl}}^{\circ, \text{г}} - (G_{\text{Na}}^{\circ, \text{к}} + 1/2 G_{\text{Cl}_2}^{\circ, \text{г}}) = 326352$ . После подстановки  $G_{\text{NaCl}}^{\circ, \text{ж}} = (G_{\text{Na}}^{\circ, \text{к}} + 1/2 G_{\text{Cl}_2}^{\circ, \text{г}}) - 393104$ . Так как  $G_{\text{NaCl}}^{\circ, \text{ж}} = G_{\text{Na}^+}^{\circ, \text{ж}} + G_{\text{Cl}^-}^{\circ, \text{ж}}$ , то  $(G_{\text{Na}^+}^{\circ, \text{ж}} - G_{\text{Na}}^{\circ, \text{к}}) + (G_{\text{Cl}^-}^{\circ, \text{ж}} - 1/2 G_{\text{Cl}_2}^{\circ, \text{г}}) = -393104$ . Используя уже известное значение  $\Delta G_{\text{Cl}^-}^{\circ, \text{ж}}$  определяем  $\Delta G_{\text{Na}^+}^{\circ, \text{ж}} = -393104 + 131215 = -251889 \text{ (Дж)}$ . Значения энергий Гиббса всех ионов аналогичным образом стандартизированы относительно реакции (2.96).

Еще раз о парциальных молярных величинах. Сложная связь между концентрацией и активностью влечет за собой усложнение понятий парциальных величин. Это очевидно из следующих примеров. Продифференцируем уравнение (2.77), примененное к молярной шкале по давлению при постоянной массе и температуре:

$$(\partial \mu_i / \partial P)_{T, m_i} = (\partial \mu_i^{\circ} / \partial P)_{T, m_i} + RT (\partial \ln \gamma_i / \partial P)_{T, m_i}.$$

$(\partial \mu^0 / \partial P)_T, m_i$   $(\partial \Delta G_i^0 / \partial P)_T, m_i$  — это парциальный мольный объем компонента в одномолекулярном идеальном растворе. Это значение объема экстраполировано из той величины объема, которую имеет компонент при бесконечном разбавлении. Парциальный мольный объем в реальном растворе связан со стандартным следующим образом

$$\bar{V}_i = v_i^0 + RT(\partial \ln \gamma_i / \partial P)_T, m_i.$$

Изменение коэффициента активности происходит с изменением концентрации и характера всех компонентов даже при постоянном значении  $m_i$ . По этим причинам будет изменяться и производная  $(\partial \ln \gamma_i / \partial P)_T, m_i$ .

Аналогичный анализ показывает сложное поведение парциальной энтропии компонента в реальном растворе. Для определения этого поведения продифференцируем уравнение (2.77) по температуре  $(\partial \mu_i / \partial T)_P = (\partial \mu_i^0 / \partial T)_P + R \ln m_i + R \ln \gamma_i + RT(\partial \ln \gamma_i / \partial T)_P$ ;

$$\bar{s} = s^0 - R \ln a_i - RT(\partial \ln \gamma_i / \partial T)_P.$$

Здесь также можно отметить, что парциальная мольная энтропия любого компонента зависит от концентрации и набора всех солей раствора. Применяя значение химического потенциала и парциальной мольной энтропии к (1.11) и (2.1), получаем:

$$\bar{H}_i = H_i^0 - RT^2(\partial \ln \gamma_i / \partial T)_P.$$

Каков физический смысл этих парциальных величин? Попытаемся разобраться в этом вопросе на примере парциального мольного объема.

Если исходные составные части раствора находятся все при одном и том же давлении и постоянной температуре, то при смешении их объемы будут суммироваться. Закономерности смешения идеальных растворов в этих условиях довольно просты: общий объем раствора равен сумме мольных объемов компонентов, умноженных на их молекулярные количества. Это выражается записью

$$V = v_1 n_1 + v_2 n_2 + \dots + v_k n_k. \quad (2.97)$$

Здесь  $n_1, n_2, n_3$  и т.д. — соответствующее число молей каждого компонента;  $v_1, v_2, v_3$  и т.д. — молекулярные объемы чистых компонентов.

Так как у идеальных растворов молекулярные объемы чистых компонентов не изменяются при вариации состава, то дифференциальная форма уравнения (2.97) имеет следующий вид:

$$dV = v_1 dn_1 + v_2 dn_2 + \dots + v_k dn_k. \quad (2.98)$$

Преобразуем выражение (2.97) так, чтобы можно было рассматривать один моль раствора. Для этого каждый из его членов необходимо разделить на сумму всех компонентов раствора. Тогда

$$v = v_1 N_1 + v_2 N_2 + \dots + v_k N_k. \quad (2.99)$$

Очевидно, объем одного моля раствора равен средневзвешенному мольных объемов компонентов. Для бинарного раствора в соответствии с (2.99) можно записать:  $v = v_1 N_1 + v_2 N_2$ . На рис. 2.21 изображена диаграмма, иллюстрирующая эту запись. Из подобия треугольников АОМ и АВС получаем  $OM/N_1 = BC/1$ . В свою очередь  $OM = v - v_2$ ;  $BC = v_1 - v_2$ . Тогда  $(v - v_2)/N_1 = v_1 - v_2$ ;  $v = v_1 N_1 + v_2 (1 - N_1)$ . Так как  $(1 - N_1) = N_2$ , то  $v = v_1 N_1 + v_2 N_2$ . Это свидетельствует, что графическое изображение, приведенное на рис. 2.22, соответствует правилу изменения объема одного моля раствора при смешении компонентов, ведущих себя, как компоненты идеального раствора.

В реальных водных растворах, как мы уже убедились, объем, приходящийся на один моль растворенного компонента, оказывается переменным и зависимым от целого ряда причин, не всегда связанных непосредственно с данным компонентом. Изменчивость мольного объема компонента можно проследить, например, на поваренной соли. Молекулярный объем одного моля твердого хлористого натрия равен  $26,92 \text{ см}^3$ . Если моль хлористого натрия растворить в очень большом количестве воды, то объем раствора увеличится не на  $26,92 \text{ см}^3$ , а всего лишь на  $16,4 \text{ см}^3$ . Таким образом произойдет приращение объема на величину меньшую, чем объем добавленного компонента. Аналогичный результат можно получить, если взять ограниченное количество воды и к ней добавить бесконечно малое количество хлористого натрия. Приращение полного объема раствора, которое при этом произойдет, отнесенное к количеству добавленного вещества, будет равно парциальному мольному объему этого вещества. Для рассматриваемого случая  $dV/dn_{\text{NaCl}} = 16,4$ , а в общем виде

$$(\partial V / \partial n_2)_{n_1} = v_2. \quad (2.100)$$

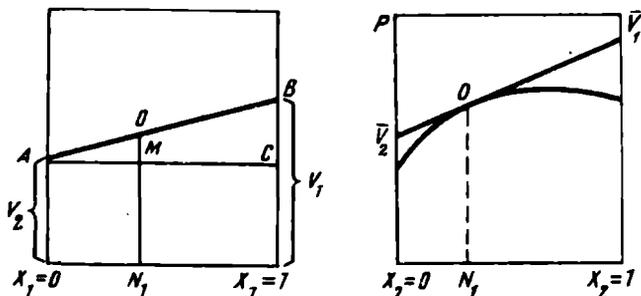


Рис. 2.21. Мольный объем бинарного раствора, состоящего из идеальных компонентов  
 Рис. 2.22. Мольный объем бинарного раствора, состоящего из реальных компонентов

Непостоянство парциального мольного объема иллюстрируется табл. 2.19.

Исходя из того, что парциальные мольные объемы компонентов чувствительны к их концентрации, суммарный объем раствора уже нельзя представить с помощью уравнения (2.97), которое рассчитано на неизменный мольный объем. В то же время мы должны согласиться с тем, что для реальных растворов при постоянной температуре и давлении общий объем систем является функцией только его состава. Это значит, что  $V = f(n_1, n_2, n_3 \dots)_{T, P}$ . Тогда изменение общего объема будет определяться зависимостью

$$dV = (\partial V/\partial n_1)_{T, P, n_2, n_3} dn_1 + (\partial V/\partial n_2)_{T, P, n_1, n_3} dn_2 + (\partial V/\partial n_3)_{T, P, n_1, n_2} dn_3 + \dots$$

С учетом (2.100) эту зависимость можно переписать так:

$$dV = \bar{v}_1 dn_1 + \bar{v}_2 dn_2 + \bar{v}_3 dn_3 + \dots \quad (2.101)$$

Выражение (2.101), являющееся полным дифференциалом, по виду напоминает (2.98), но отличается от него по существу. В уравнении (2.98) мольные объемы — постоянные величины. В уравнении (2.101) — парциальные мольные объемы переменные. Так как неизвестна связь между  $\bar{V}_i$  и  $n_i$ , выражение, представленное в виде (2.101) в отличие от (2.98) нельзя проинтегрировать. Это, конечно, не значит, что нельзя найти путей определения общего объема системы и вкладов каждого из участников в этот объем. Для бинарного раствора такое определение можно выполнить.

Выберем какую-нибудь точку  $N_1$  бинарного раствора. Ей соответствует мольный объем раствора, изображенный точкой  $O$  на кривой (рис. 2.22). Эту точку можно получить, преобразуя уравнение (2.101) следующим образом. Допустим, что имеется бесконечно малое количество раствора постоянного состава. Будем добавлять к нему бесконечно малыми порциями раствор точно такого же состава до тех пор, пока общее количество раствора не станет равным одному молю. Благодаря постоянству состава добавляемого раствора парциальные мольные объемы компонентов останутся неизменными, а  $dn_1$  и  $dn_2$  увеличатся до  $n_1$  и  $n_2$ . Этот частный случай математически может быть описан интегрированием уравнения (2.101). В результате получается выражение

$$v = \bar{v}_1 N_1 + \bar{v}_2 N_2. \quad (2.102)$$

Здесь вместо молей поставлены мольные доли, поскольку увеличение объема раствора было остановлено тогда, когда его общее количество достигло одного моля. Постоянная интегрирования в уравнении (2.102) равна нулю, так как нижним пределом интегрирования было нулевое содержание раствора, при котором общий объем раствора равен нулю и мольные доли компонентов равны нулю.

Из уравнения (2.102) очевидно, что мольный объем в точке  $O$  вновь оказывается средневзвешенным таких частей на ординатах, которые отсекаются касательной, проходящей через данную точку. В то же время из этого уравнения следует, что отсекаемые части являются парциальными мольными объемами компонентов. Отличие уравнения (2.102) от (2.99) в том, что там на ординатах отсекаются истинные мольные объемы, которые остаются постоянными при любых  $N_1$ . Здесь же с изменением  $N_1$  парциальные мольные объемы также будут изменяться в связи с изменением наклона касательной. Можно отметить, что парциальные мольные объемы реальных компонентов представляют собой математическую фикцию. Они относятся к разряду величин, которые имели бы идеальные компоненты при данном конкретном составе

Таблица 2.19

Парциальный мольный объем (см<sup>3</sup>) одного моля хлористого натрия в водном растворе как функция концентрации

$n_{\text{NaCl}}$	0	0,001	0,0018	0,0036	0,0054	0,0072	0,0089	0,01
$\bar{V}_{\text{NaCl}}$	16,4	16,7	16,9	17,3	17,6	17,8	18,0	18,1

реальных веществ. Меняя содержание компонентов в растворе, каждый раз приходится переходить к другим идеальным системам, которые будут характеризоваться другими парциальными мольными объемами. Не удивительно поэтому, что парциальные мольные величины в отдельных случаях могут иметь отрицательные значения, что для реальных величин допустить нельзя.

Уравнение (2.101) для многокомпонентного раствора может быть проинтегрировано, если воспользоваться уравнением Гиббса—Дюгема. По этому уравнению  $n_1 d\bar{V}_1 + n_2 d\bar{V}_2 + n_3 d\bar{V}_3 = 0$ . Совмещая это уравнение с (2.101), получаем  $dV = \bar{V}_1 dn_1 + n_1 d\bar{V}_1 + \bar{V}_2 dn_2 + n_2 d\bar{V}_2 + \bar{V}_3 dn_3 + n_3 d\bar{V}_3$ . Каждая из пар, стоящих справа от знака равенства, — дифференциал произведения двух функций, зависящих от одной переменной, а именно  $\bar{V}_1 dn_1 + n_1 d\bar{V}_1 = d(V_1 n_1)$  и т.д. Интегрирование от 0 до  $V$  приводит к уравнению  $V = \bar{V}_1 n_1 + \bar{V}_2 n_2 + \bar{V}_3 n_3$ .

Такая глубокая экскурсия в область растворов электролитов преследует определенные цели. Эти цели должны быть понятны: оказывается, физическая химия на нынешнем этапе развития не позволяет решать очень важный круг задач, связанных с прогнозом формирования аутигенных минералов в близких к насыщению растворах. Неточность перехода от концентрации к активности в многокомпонентных системах, неоднозначность представлений о комплексообразовании и ассоциации предписывают осторожное отношение к тем геологическим выводам, которые базируются на применении физической химии к природным водам. Все это, казалось бы, ставит физическую химию в довольно невыгодное положение: стоит ли затрачивать большой труд на овладение этой областью знаний с тем, чтобы убедиться в бесполезности ее применения для расшифровки процессов минералообразования? В следующей части на отдельных примерах будет показано, что важные геологические факты могут быть правильно истолкованы только с применением физической химии. Как окажется, каждая отрасль знаний — геология и химия — сами по себе, имея неопределенности в выводах, могут их значительно уменьшить, если будут приложены совместно к данному геологическому объекту.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Базаров И.П. Методологические проблемы статистической физики и термодинамики. М.: Изд-во МГУ, 1979. 87 с.
2. Бетехтин А.Г. Минералогия. М.: Госгеолгиздат, 1950. 957 с.
3. Борисенков Е.П. Климат и его изменения. М.: Знание, 1976. 64 с.
4. Брода Э. Эволюция биоэнергетических процессов. М.: Мир, 1978. 304 с.
5. Валяшко М.Г. Закономерности формирования месторождений солей. М.: Изд-во МГУ, 1962. 397 с.
6. Вегенер А.Р. Термодинамика атмосферы. М.; Л.: ОНТИ, 1935. 261 с.
7. Вознесенская И.Е. Расширенные таблицы коэффициентов активности и осмотических коэффициентов водных растворов 150 электролитов при 25°С. — В кн.: Вопросы физической химии растворов электролитов. Л.: Химия, 1968, с. 172—201.
8. Вознесенская И.Е., Миклулин Г.И. Таблицы активности воды в растворах сильных электролитов при 25°С. — В кн.: Вопросы физической химии растворов электролитов. Л.: Химия, 1968, с. 361—400.
9. Виноградов А.П. Введение в геохимию океана. М.: Наука, 1967. 215 с.
10. Герасимов В.В. Геолого-литологическая характеристика и условия формирования

- ния соленосной свиты северо-западной Ферганы. — Тр. ВНИИГалургии. Л.: Госхимтехиздат, 1960, вып. 15, с. 169—215.
11. *Григорьев А.П., Шамаев П.П.* Определение температуры равновесия гипса с ангидритом. — Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1976, № 12, с. 104—106.
  12. *Гуди Р., Уолкер Дж.* Атмосфера. М.: Мир, 1975. 184 с.
  13. *Данбар К., Рождерс Дж.* Основы стратиграфии. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 363 с.
  14. *Даниэльс Ф., Ольберти Р.* Физическая химия. М.: Изд-во иностр. лит., 1950. 786 с.
  15. *Додж Б.Ф.* Химическая термодинамика. М.: Изд-во иностр. лит. 1950. 786 с.
  16. *Доул С.* Планеты для людей. М.: Наука, 1974. 199 с.
  17. *Дубинина В.Н.* К минералогии и петрографии верхнекамского месторождения. — Тр. ВНИИГалургии, 1954, вып. 29, с. 3—128.
  18. *Здановский А.Б.* Галургия. Л.: Химия, 1972. 527 с.
  19. *Карапетьянц М.Х.* Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М.: Наука, 1965. 403 с.
  20. *Кедров Б.М.* Три аспекта атомистики. I. Парадокс Гиббса. Логический аспект. М.: Наука, 1969. 293 с.
  21. *Керн Р., Вайсброд А.* Основы термодинамики для минералогов, петрографов и геологов. М.: Мир, 1966. 278 с.
  22. *Кэй Дж., Лэби Т.* Таблицы физических и химических постоянных. М.: Физматгиз, 1962. 247 с.
  23. *Кричевский И.Р.* Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. М.: Л.: Госхимиздат, 1952. 168 с.
  24. *Кричевский И.Р., Казарновский Я.С.* К термодинамике равновесия газ — раствор газа в жидкости. — ЖФХ, 1935, т. 6, вып. 10, с. 1320—1324.
  25. *Латимер В.* Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М.: Изд-во иностр. лит., 1954. 400 с.
  26. *Льюис Г.Н., Рендалл М.* Химическая термодинамика. Л.: ОНТИ Химтеорет, 1936. 532 с.
  27. *Мельник Ю.П.* Термодинамические константы для анализа условий образования железных руд. Киев: Наук. думка, 1972. 195 с.
  28. *Микулин Г.И., Вознесенский И.Е.* Методика вычисления коэффициентов активности смешанных растворов двух электролитов с общим ионом по данным изопиестических измерений. — В кн.: Вопросы физической химии растворов электролитов. Л.: Химия, 1968, с. 256—276.
  29. *Монин А.С., Шишков Ю.А.* История климата. Л.: Гидрометеиздат, 1979. 407 с.
  30. *Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.П.* Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 239 с.
  31. *Орлова М.Н.* Некоторые термодинамические свойства молекулярного кислорода при температурах ниже 300 К. — ЖФХ, 1966, т. 40, вып. 12, с. 2986—2992.
  32. *Резник Ф.Я., Орлова Н.Н., Витеева Л.Н.* Осмотические коэффициенты и коэффициенты активности смешанных водных растворов NaCl и CaCl<sub>2</sub> при 25° С. — В кн.: Вопросы физической химии растворов электролитов. Л.: Химия, 1968, с. 289—303.
  33. *Робинсон Р.А., Стокс Р.Г.* Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 646 с.
  34. *Семененко Н.П.* Геохимическая кислородно-водородная модель Земли. Препр. ИГФМ. Киев, 1974. 20 с.
  35. *Синицын В.М.* Введение в палеоклиматологию. М.: Недра, 1967. 232 с.
  36. *Соколов В.А.* Геохимия газов земной коры и атмосферы. М.: Недра, 1966.
  37. *Сталл Д., Вестам Э., Зинке Г.* Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. 807 с.
  38. *Страхов Н.М.* Основы теории литогенеза. М.: Изд-во АН СССР, 1962. Т. 3. 550 с.
  39. *Теодорович Г.И.* Литология карбонатных пород палеозоя Урало-Волжской области. М.: Изд-во АН СССР, 1950. 215 с.
  40. Теплофизические свойства неона, аргона, криптона и ксенона. /Под ред. В.А. Рабиновича. М.: Изд-во стандартов, 1976. 636 с.
  41. Термические константы веществ. /Под ред. В.П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1965. Вып. 1. 45 с.
  42. *Ферсман А.Е.* Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР, 1953. Т. 2. 768 с.
  43. *Ферсман А.Е.* Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР, 1959. Т. 5. 853 с.
  44. *Флигль Р., Бузингер Дж.* Введение в физику атмосферы. М.: Мир, 1965. 467 с.
  45. *Хмельевский В.А.* Арагонит из верховских мергелей Буштынского месторождения марганца. — В кн.: Вопросы минералогии осадочных пород. Львов: Изд-во Львов. ун-та, 1970, кн. 8, с. 143—147.
  46. *Хрзиан А.Х.* Физика атмосферы. Л.: Гидрометеиздат, 1969. 647 с.
  47. *Цеденберг Н.В., Попов В.Н., Морозова Н.А.* Термодинамические и теплофизические свойства гелия. М.: Атомиздат, 1969. 276 с.

48. *Эверет Д.Х.* Введение в химическую термодинамику. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 299 с.
49. *Юшкин Н.П.* Минералогия и парагенезис самородной серы в экзогенных месторождениях. Л.: Наука, 1968. 187 с.
50. *Яржемский Я.Я.* К петрографии белорусского соляного месторождения. — Тр. ВНИИГалургии, 1960, вып. 40, с. 307—321.
51. *Яржемский Я.Я.* Микроскопическое изучение галогенных пород. Новосибирск: Наука, 1966. 64 с.
52. *Benson B.B., Krause D.* Empirical laws of dilute aqueous solutions of nonpolar gases. — J. Chem. Phys., 1976, vol. 64, N 2, p. 689—709.
53. *Bischoff J.L.* Temperature control on aragonite-calcite transformation in aqueous solution. — Amer. Miner., 1969, vol. 54, N 1/2, p. 149—155.
54. *Chai-fu Pan.* Activity and osmotic coefficients in dilute aqueous solutions of uni-univalent electrolytes at 25°C. — J. Chem. and Eng. Data, 1981, vol. 26, p. 183—184.
55. *Glemser O., Rieck G.* Zur Bindung des Wassers in den System  $Al_2O_3/H_2O$ ,  $SiO_2/H_2O$  und  $Fe_2O_3/H_2O$ . — Ztscher. anorg. und allg. Chem., 1958, Bd. 297, S. 175—183.
56. *Green E.J., Carritt D.E.* New tables for oxygen saturation of seawater. — J. Mar. Res., 1967, vol. 25, N 2, p. 140—147.
57. *Illing L.V.* Baham calcerous saunds. — Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 1954, vol. 38, p. 1—95.
58. *Kelley K.K.* Contributions to the data on theoretical metallurgy. XIII. High-temperature heat-content, heat-capacity, and entropy data for the elements and inorganic compounds. — US Bur. Mines Bull., 1960, N 584, p. 232.
59. Kritisch eingeschätzte und empfohlene Stoffdaten. T. 1. — Ztschr. Chem., 1973, Bd. 13, H. 12, S. 463—465.
60. *MacDonald G.* Experimental determination of calcite-aragonite equilibrium relation at elevated temperatures and pressures. — Amer. Miner., 1956, vol. 41, p. 744—756.
61. *Mondange-Dufy H.* Etude sur la stabilité de l'aragonite et sur le mécanisme de la transformation aragonite-calcite. *Ann. chim.*, 1960, vol. 5, N 1/2, p. 107—165.
62. *Murrey R.C.* Origin and diagenesis of gypsum and anhydrite. — J. Sediment. Petrol., 1964, vol. 34, N 3, p. 512—523.
63. *Rudloff W.* Vom Wasser in der Atmosphäre. — Wetterlotse, 1962, Bd. 14, N 188, S. 183—191.
64. *Schwertmann U.* Über die Synthese definierter Eisenoxide. — Ztscher. anorg. und allg. Chem., 1959, Bd. 298, S. 389—348.
65. *Schwersch R.* Thermischer Abbau der natürlichen Hydroxide des Aluminiums und des dreiwertigen Eisens. — Chem. Erde, 1933, Bd. 8, S. 252—315.
66. *Sigel F.R.* Effect of strontium on the aragonite-calcite ratios of pleistocene corals. — Bull. Geol. Soc. Amer., 1958, vol. 69, N 12, p. 1643.
67. *Sigel F.R.* The effect of strontium on the aragonite-calcite ratios of pleistocene corals. — J. Sediment. Petrol., 1960, vol. 30, N 2, p. 297—304.
68. *Wefers K.* Zur System  $Fe_2O_3-H_2O$ . — Ber. Dt. keram. Ges., 1966, Bd. 43, N 11, S. 677—702.

## Глава 1

## РАВНОВЕСИЯ В ОКЕАНЕ

**Морская вода.** Термодинамическое описание поведения компонентов в таких водных системах, как река и пресные озера, не сопряжено с какими-либо затруднениями. Концентрация солей здесь настолько низка, что расчеты, выполненные по схеме бесконечно разбавленных растворов часто дают хорошо согласующиеся с реальностью результаты. Иногда необходимо вводить коррективы с помощью коэффициентов активности, вычисленных по уравнению Дебая—Гюккеля. Эти водные ресурсы составляют менее 5% объема гидросферы. Основная ее часть (96,5%) приходится на океан. С ним связано формирование важнейших типов осадочных пород. Океан покрывает 70,8% поверхности планеты, что благоприятно сказывается на усвоении лучистой энергии и обуславливает хороший контакт с атмосферой. Вместе с нею и подстилающими донными отложениями океан образует грандиозную термодинамическую систему. В отличие от газовой фазы, описание жидкой части этой системы весьма затруднено. В первую очередь это затруднение обусловлено высокой соленостью океанических вод и многокомпонентностью самого раствора. Соленость океанических вод рассчитывается по количеству граммов твердых солей, приходящихся на 1 кг раствора. Величина солености, определяемая в г/кг или ‰ (промилле), колеблется от 10‰ (Азовское море и некоторые районы Балтийского моря) до 40‰ (Красное море). Несмотря на такой диапазон концентраций, соотношение солей, определяющих состав морской воды, не изменяется. Еще в 1855 г. М.Ф. Моури писал "как правило... состав морской воды столь же постоянен в своих пропорциях, что и состав атмосферы" [60, с. 121]. Этот факт был установлен экспедицией на "Челенджере" в результате точного анализа 77 проб морской воды с разных глубин. Основные составляющие компоненты солей открытой части океана приведены в табл. 3.1.

По данным, взятым из работы Р.А. Хорна [60], средняя глубина океана без прилегающих морей составляет 4117 м; с прилегающими морями 3795 м. Такие глубины вносят осложнение в применение термодинамики, связанное с необходимостью учитывать гравитационное поле. Океан неоднороден по температуре, что также создает свои осложнения. Наконец, организмы, населяющие воды океана, значительно усложняют изучение особенностей равновесных распределений компонентов. Масса живого вещества океана составляет всего  $2 \cdot 10^{-6}$  % от массы его вод. Тем не менее, это вещество имеет такое влияние на установление соответствующего физико-химического равновесия и на процессы седиментогенеза, что некоторые исследователи склонны приписывать ему исключительную роль.

Ни у кого из геологов не возникает сомнения в том, что подавляющее

Таблица 3.1

Основной солевой состав морской воды [29]

Элементы	Концентрация, ‰		Элементы	Концентрация, ‰	
	Дитрих (1957)	Келкин (1965)		Дитрих (1957)	Келкин (1965)
Cl <sup>-</sup>	19,3505	19,353	Na <sup>+</sup>	10,755	10,760
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,702	2,712	Mg <sup>2+</sup>	1,295	1,294
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,145	0,142	Ca <sup>2+</sup>	0,416	0,413
Br <sup>-</sup>	0,066	0,067	K <sup>+</sup>	0,390	0,387
F <sup>-</sup>	0,0013	0,001	Sr <sup>+1</sup>	0,013	0,008
H <sub>3</sub> BO <sub>4</sub>	0,027	0,023			

большинство осадочных пород — порождение океана. Это консолидированные морские осадки, в процессе отложения которых формировались многие, важные полезные ископаемые. Как полагают [7], воды океана оставались неизменными, по крайней мере, с палеозоя. Поэтому, выяснение химических закономерностей поведения компонентов в современной океанической воде крайне важно для геологических целей и оправдывает те многочисленные попытки, которые предпринимаются в этом направлении. Важность того, как, при каких условиях и по каким законам идет минералообразование из современных вод океана непереоценима.

Элементарную модель, отражающую объемные взаимоотношения океана с атмосферой, можно построить следующим образом. Как было уже показано ранее, масса атмосферы составляет  $5,27 \cdot 10^{18}$  кг. Молекулярная масса воздуха 28,966 г. Отсюда вся атмосфера складывается из  $1,82 \cdot 10^{20}$  молей. При достаточно хорошей перемешиваемости атмосферы все это количество газа последовательно приходит в контакт с поверхностью океана. Так как давление у этой поверхности равно 1 атм, то можно рассчитать, что в соприкосновение с поверхностью океана смогут прийти  $1,82 \cdot 10^{20} \times 24,46 = 4,45 \cdot 10^{21}$  дм<sup>3</sup> атмосферы. Объем воды океана составляет  $1,37 \cdot 10^{21}$  дм<sup>3</sup>. Это значит, что контакт, осуществленный в динамических условиях, приводит к модели, у которой на каждый дм<sup>3</sup> воды приходится 3,2 дм<sup>3</sup> воздуха при давлении 1 атм. Для закрытой системы, образующейся из 3 дм<sup>3</sup> воздуха и 1 дм<sup>3</sup> воды, легко применить общие принципиальные закономерности термодинамики. Однако, такая модель окажется крайне далека даже от идеализированной модели океана. Гравитационное и температурное поля вносят свои довольно ощутимые коррективы, которые не могут быть рассмотрены на простой модели.

Сравнивая свойства атмосферы и океана, нетрудно определить общие черты: они текучи и удерживаются силой притяжения Земли. Основное, бросающееся в глаза отличие — океан конечен, имеет поверхность и дно, а атмосфера распространяется на необозримо большое расстояние от Земли. Следующее отличие — атмосфера сжимаема, а океан почти не сжимаем. Во всяком случае для многих практических задач плотность воды можно считать постоянной во всех точках океана. Как увидим, эти отличия и упрощают и усложняют задачу.

**Растворимость газов в морской воде.** Константу Генри, рассчитываемую по уравнению (2.67), и ее изменение с температурой, аппроксимируемое функцией (2.72), нельзя непосредственно применить для определения растворимости газа в морской воде. Термодинамический вывод, на осно-

Таблица 3.2

Коэффициенты Сеченова для кислорода при 25°С

Ионы	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>
F <sup>-</sup>	0,725—(-0,385)	0,284	0,203	0,146	0,114
Cl <sup>-</sup>	0,137—0,070	0,145—0,127	0,128—0,142	0,120	0,098
Br <sup>-</sup>	0,252—0,084	0,110—0,131	0,123—0,117	0,104	0,078
J <sup>-</sup>	0,163	0,120	0,090—0,093	0,086	0,062
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,196—(-0,040)	0,124	0,105—0,099	0,096	0,066
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,218—0,066	0,160	0,150	0,138	—
OH <sup>-</sup>	0,332—0,091	0,188—0,178	0,168—0,183	0,168	0,158
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	0,244	0,304—0,376	0,297—0,346	0,290	0,255
CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	0,254	0,464	0,379	—	—
PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	—	0,652	0,507	—	—

вании которого определялась константа Генри и который был применен ранее, обоснован только для бинарной системы. Растворимость газа будет изменяться при добавлении в систему третьего компонента. Теоретически такая задача рассматривалась И.Р. Кричевским [33]. В основу своего вывода И.Р. Кричевский взял известный факт, что парциальный мольный объем растворителя при бесконечно малом содержании растворенных компонентов является постоянным. Символически это записывается так:

$$(\partial v / \partial N_1)_{T,P} = 0;$$

$$N_2 \rightarrow 0;$$

$$N_3 \rightarrow 0;$$

Для каждого из растворенных веществ такая производная имеет конечное численное значение. Используя уравнение Гиббса—Дюгема, И.Р. Кричевский показывает, что в этом случае  $\ln K_2(N_3) = \ln K_2(N_3 = 0) - \alpha N_3$ .

В уравнении слева от знака равенства стоит логарифм коэффициента Генри для газа 2 при произвольном содержании третьего компонента в растворе, а справа — логарифм коэффициента Генри в отсутствии третьего компонента ( $N_3 = 0$ ). Экспериментально аналогичная зависимость была обнаружена И.М. Сеченовым еще в 1875 году. Поэтому выведенное И.Р. Кричевским уравнение отражает закон Сеченова о растворимости газов в солевых растворах. Обычно это уравнение записывается в следующей форме

$$\ln (m_0/m_s) = \alpha c, \quad (3.1)$$

где  $c$  — концентрация третьего компонента;  $m_s$  — растворимость газа в присутствии третьего компонента;  $m_0$  — растворимость этого же газа в дистиллированной воде. Численное значение коэффициента Сеченова  $\alpha$  зависит от выбора единиц концентрации. Строго говоря, при замене какого-то одного третьего компонента на другой, должен изменяться коэффициент Сеченова. Представление об изменении коэффициентов Сеченова при замене электролита дает табл. 3.2, в которой приведены данные, собранные Н.Е. Хомутовым и Э.И. Конник [59].

Поскольку различные соли по-разному влияют на высаливание газов из воды, то невозможно подобрать коэффициент Сеченова, который вообще удовлетворял бы всему набору вод, встречающихся в природе. Однако для морской воды, благодаря постоянству набора солей, можно по экспери-

ментальным данным рассчитать этот коэффициент, как функцию температуры и солености. При таком расчете мы исходим из того, что температурная зависимость коэффициента Сеченова имеет такой же вид, как и температурная зависимость коэффициента Генри. Отметим, что это совершенно произвольное предположение. Принимая его, мы приходим к следующему общему случаю расчета коэффициента Генри  $\ln K_{(S)} = (a_0 + a_1/T + a_2/T^2) - (a'_0 + a'_1/T + a'_2/T^2) S$ . В этом уравнении второе слагаемое отражает зависимость коэффициента Генри от температуры и солености ( $S$ ). Приведем значение этого слагаемого для нескольких газов:

$$\text{для CO}_2 \left( 5,2712 \cdot 10^{-2} - \frac{29,6286}{T} + \frac{3,7991 \cdot 10^3}{T^2} \right) S;$$

$$\text{для Ar} \left( 3,74 \cdot 10^{-2} - \frac{21,92}{T} + \frac{3,717 \cdot 10^3}{T^2} \right) S;$$

$$\text{для O}_2 \left( 8,945 \cdot 10^{-2} - \frac{51,23}{T} + \frac{7,922 \cdot 10^3}{T^2} \right) S.$$

В практической физической химии в качестве концентрационных единиц используется моляльность. Этими единицами мы уже пользовались при анализе растворов электролитов. Ими же мы будем пользоваться, проводя анализ растворимости газов в морской воде. Переход от мольных долей к моляльности производится изменением уровня стандартизации по (2.81). Связь химического потенциала с активностью, которая в данном случае близка к концентрации, будет иметь обычный вид

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln m_A. \quad (3.2)$$

Однако, надо иметь в виду, что здесь стандартный химический потенциал или стандартная энергия Гиббса одного моля данного компонента  $A$  имеет другое численное значение по сравнению с тем, которым характеризуется одинаково обозначенный с ним символ в уравнении (2.55). Стандартная энергия Гиббса  $\mu_A^\circ$  в (3.2) относится не к чистому веществу, а к гипотетической концентрации, равной 1 молью на кг воды. Поскольку это стандартная величина, она является синонимом  $G^\circ$  для одного моля.

Из (2.81) следует  $[\partial \mu^\circ(m)/\partial T]_P = [\partial \mu^\circ(N)/\partial T] - R \ln 55,51$ , очевидно,  $s^\circ(m) = s^\circ(N) + R \ln 55,51$ . Далее  $[\partial s^\circ(m)/\partial T]_P = [\partial s^\circ(N)/\partial T]_P = C_P/T$ . Таким образом, с изменением уровня стандартизации энергии Гиббса изменяется уровень стандартизации энтропии. Теплоемкость остается неизменной. Вследствие этого неизменной остается энтальпия, поскольку  $dH = C_P dT$ .

Неизменным остается также парциальный мольный объем:

$$V^\circ = [\partial \mu^\circ(m)/\partial P]_T = \{ \partial [\mu^\circ(N) - RT \ln 55,51] / \partial P \}_T = [\partial \mu^\circ(N) / \partial P]_T.$$

В соответствии с этим уровнем стандартизации в табл. 3.3 приведены исходные данные, необходимые для расчета растворимости газов в воде в моляльных единицах концентрации.

Типичный разрез распределения температур в воде Тихого океана, проведенный по меридиональному сечению (рис. 3.1), дает основание полагать, что в областях, приближающихся к полюсам, поверхностная вода должна быть более насыщена газами по сравнению с экваториальными областями. Поскольку атмосфера на всем Земном шаре имеет постоянный состав, соотношение и количество растворенных в поверхностной воде газов будет изменяться по мере продвижения от полюсов к экватору.

Таблица 3.3

Термодинамические свойства растворенных в воде газов. Стандартное состояние – одномолярный идеальный раствор

Газ	$\ln m = a_0 + a_1/T + a_2/T^2$			$\Delta G^\circ$	$\Delta H^\circ$	$S$	$C_p$	$C_p = a + bT + cT^{-2}$		
	$a_0$	$a_1 \cdot 10^{-3}$	$a_2 \cdot 10^{-5}$					$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-4}$
He	-0,9526	-4,1904	6,3653	19451	-661	58,584	139,859	20,786		1058,493
Ne	-0,7958	-4,5661	7,4839	19066	-3774	69,601	160,782	20,786		1244,472
N <sub>2</sub>	-0,8401	-5,1844	9,6746	18209	-10853	94,014	210,096	25,493	7,075	1622,258
O <sub>2</sub>	0,2495	-5,5869	10,5075	16531	-12150	108,826	225,983	26,870	7,058	1751,284
Ar	0,4672	-5,6243	10,5100	16292	-11857	60,317	217,388	20,786		1747,669
Kr	1,0902	-6,0803	11,8364	14841	-15464	62,329	242,200	20,786		1968,233
Xe	1,5984	-6,5010	13,1343	13460	-19205	60,015	266,479	20,786		2184,054
CO <sub>2</sub>	-1,8940	-3,2535	8,3839	8364	-19711	119,503	193,943	40,698	14,267	1324,424

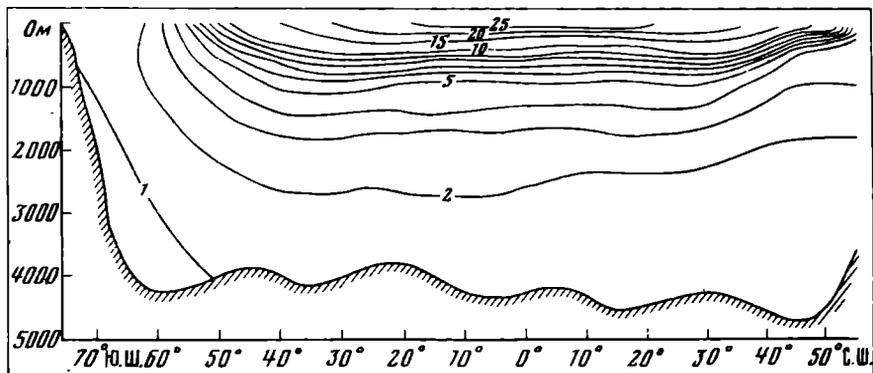


Рис. 3.1. Температурный разрез по меридиональному сечению Тихого океана [52]

Ограничиваясь пока этой качественной картиной, обратим внимание на ряд явлений, характерных для водной толщи океана и требующих особой осторожности при интерпретации фактических данных по растворимости газов в морской воде.

**Зависимость растворимости газа от гидростатического давления в гравитационном поле Земли.** Поверхностная вода находится под давлением, создаваемым атмосферой. По мере продвижения от поверхности ко дну к этому давлению добавляется давление вышележащих слоев воды. Так, вода, находящаяся на глубине 100 м, испытывает давление около 10 атм. На глубине 1000 м давление уже около 100 атм и т. д. В то же время вся эта толща контактирует с газом только своей верхней границей, где общее давление равно 1 атм. Возникает вопрос: каким образом должна быть распределена концентрация газа в объеме воды, которая контактирует с воздухом при одном давлении, но в своей толще от точки к точке испытывает его изменение?

Методами, изложенными ранее, эту задачу решить нельзя. Эти методы предполагают изобарно-изотермические условия. Уравнения (2.20) и (2.21) были получены только благодаря тому, что члены, содержащие  $dT$  и  $dP$ , сокращены. В настоящей же задаче предстоит анализировать однородную толщу воды, которая по вертикали изменяет свое давление. Поставленный вопрос поэтому можно заменить новым и более важным: можно ли утверждать, что в такой неоднородной толще равновесие определяется равенством соответствующих химических потенциалов? Дадим ответ на этот вопрос.

Аналогично тому, как утверждением (1.49) была введена функция, именуемая энергией Гиббса, введем новую функцию

$$A \equiv U - TS. \quad (3.3)$$

Функцию  $A$  назвали энергией Гельмгольца. При сравнении ее с (1.49), видно, что вместо энтальпии фигурирует внутренняя энергия, которая не так зависима от давления. Полный дифференциал этой функции:

$$dA = dU - TdS - SdT. \quad (3.4)$$

Подставим сюда значение  $TdS$  из (1.30), произведем соответствующие сокращения, в результате чего получим:

$$dA = -SdT - PdV. \quad (3.5)$$

Это уравнение определено для постоянной массы такой системы, где не протекают химические реакции. Если же масса изменяется в результате того, что часть вещества удаляется из системы или поступает в нее (т. е. система оказывается открытой), то энергия Гельмгольца приобретает зависимость еще от одной переменной. Теперь  $A = f(T, V, n)$ . Изменение энергии Гельмгольца может быть описано с помощью частных производных

$$dA = (\partial A/\partial T)_{V,n} dT + (\partial A/\partial V)_{T,n} dV + (\partial A/\partial n)_{T,V} dn.$$

Сравнивая эту запись с (3.4), следует обратить внимание на то, что  $(\partial A/\partial T)_{V,n} = -S$  и  $(\partial A/\partial V)_{T,n} = -P$ .

Тогда

$$dA = -SdT - PdV + (\partial A/\partial n)_{V,T} dn. \quad (3.6)$$

Для определения значения производной  $(\partial A/\partial n)_{V,T}$ , вернемся снова к уравнению (1.49). Его полный дифференциал следующий:

$$dG = dU + PdV + VdP - SdT - TdS.$$

Сравнивая это выражение с (3.4), можно заметить, что  $dG = dA + PdV + VdP$ . Подставим значение  $dA$  из (3.6). Тогда

$$dG = -SdT + VdP + (\partial A/\partial n)_{V,T} dn.$$

Частная производная энергии Гиббса по массе при постоянной температуре и давлении приводит к выражению  $(\partial G/\partial n)_{P,T} = (\partial A/\partial n)_{V,T}$ . Отсюда видно, что в соответствии с определением химического потенциала  $(\partial A/\partial n)_{V,T} = \mu$ .

Теперь вернемся к уравнению (3.6) и запишем его для двухкомпонентной системы

$$dA = -SdT - PdV + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2.$$

Учитывая то, что плотность воды практически постоянна, будем считать, что при сравнении воды океана разных глубин  $dV = 0$ . Тогда  $PdV = 0$  независимо от того, как изменяется давление. Для изохорно-изотермических условий  $dA = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$ . Теперь остается только закрыть систему, чтобы прийти к выводу, согласно которому при достижении равновесия  $\mu_1 = \mu_2$ . Задача о растворимости газа в воде при приложении давления только к жидкой фазе была решена И.Р. Кричевским и Я.С. Казарновским в 1935 г. (34). Решение ее таково.

Равновесное состояние закрытой системы должно быть определено равенством химических потенциалов компонентов во всех ее частях. Но химический потенциал растворенного в воде газа (как, впрочем, и любого компонента на разных глубинах испытывает изменения в зависимости от приложенного к системе давления. Это изменение задается уравнением  $v^\circ = (\partial \mu^\circ/\partial P)_{T}$ , где  $v^\circ$  — парциальный мольный объем.

Как мы уже знаем, несмотря на то что берется частная производная стандартного химического потенциала по давлению, эта величина отражает истинный молекулярный объем растворенного газа в состоянии бесконечного разбавления.

Так как разные газы имеют отличающиеся молекулярные объемы, то по мере движения от поверхности ко дну их химические потенциалы будут изменяться в различной степени. Для сохранения равновесия должна быть какая-то компенсация, изменяющая химический потенциал в другую сторону. Рассмотрим две переменные, позволяющие количественно описать поведение газа в условиях изменяющегося гидростатического давления. Это, во-первых, парциальный мольный объем и, во-

вторых, мольная концентрация, зависимость химического потенциала, от которой дана определением (3.2). Для изотермических условий можно записать:  $\mu = f(m, P_{\text{гидр}})_T$ . Общее изменение химического потенциала определяется следующей суммой частных производных  $d\mu = (\partial\mu/\partial m)_{T, P_{\text{гидр}}} dm + (\partial\mu/\partial P_{\text{гидр}})_{T, m} dP_{\text{гидр}}$ .

Теперь воспользуемся вторым законом термодинамики, согласно которому в изохорно-изотермических условиях равновесие по отношению к данному компоненту наступает при равенстве его химических потенциалов во всех частях закрытой системы. В соответствии с этим  $d\mu = 0$ . Тогда  $-(\partial\mu/\partial m)_{T, P_{\text{гидр}}} = (\partial\mu/\partial P_{\text{гидр}})_{T, m} dP_{\text{гидр}}$ . Частная производная слева от знака равенства берется, исходя из (3.2). Частная производная, стоящая справа от знака равенства, — парциальный мольный объем. Очевидно

$$-RTdm/m = \bar{v}dP_{\text{гидр}}. \quad (3.7)$$

Удобнее гидростатическое давление выразить через глубину, определяемую расстоянием по поверхности океана в метрах. Столб воды, глубиной  $z$  м, площадью поперечного сечения 1 м, давит на свое основание с силой  $F = P = \rho_B g z$ . Здесь  $\rho_B$  — плотность воды, а  $g$  — ускорение свободного падения. Изменение высоты соответственно изменяет давление

$$dP_{\text{гидр}} = \rho_B g dz. \quad (3.8)$$

Комбинируя (3.7) и (3.8), находим  $RTdlm = v\rho_B g dz$ . Воспользуемся тем, что в отличие от атмосферы, изменения плотности вдоль  $z$  почти не происходит. Поэтому при интегрировании вынесем эту величину за знак интеграла. Парциальный мольный объем газа примем пока тоже не зависящим от давления. Тогда, применяя к водной поверхности символ 1, а к глубокому слою воды символ 2, получаем  $\ln(m_2/m_1) = (\bar{v}\rho_B/RT) \times (z_1 - z_2)$ . На поверхности  $z_1 = 0$ . Вследствие этого  $\ln m_2 = \ln m_1 - (v\rho_B/RT)z_2$ . Символом  $m_1$  обозначена моляльная концентрация газа в поверхностной воде. В соответствии с законом Генри она определяется парциальным давлением данного газа над водной поверхностью. Подключим к рассматриваемой системе газообразную часть, тогда можно будет приравнять химические потенциалы компонента газообразной и жидкой фаз:

$$\begin{aligned} \mu^{\Gamma} &= \mu^{\circ, \Gamma} + RT \ln P_1 \\ - \mu^{\text{ж}} &= \mu^{\circ, \text{ж}} + RT \ln m_1 \end{aligned}$$

---


$$\Delta\mu = \mu^{\circ, \Gamma} - \mu^{\circ, \text{ж}} + RT \ln (P_1/m_1).$$

Для условий равновесия  $\Delta\mu = 0$ . Тогда  $\ln(P_1/m_1) = -(\mu^{\circ, \Gamma} - \mu^{\circ, \text{ж}})/RT$ . После подстановки

$$\ln m_2 = \ln P_1 + (\mu^{\circ, \Gamma} - \mu^{\circ, \text{ж}})/RT - (v\rho_B/RT)z_2.$$

Здесь  $m_2$  — моляльная концентрация данного растворенного газа на глубине  $z_2$ , а  $P_1$  — парциальное давление этого газа над поверхностью океана. Согласно полученному выражению, равновесное количество растворенных газов должно уменьшаться с глубиной, поскольку растворенные газы имеют положительные парциальные мольные объемы. Практически это не так. Реальная картина распределения газов в толще океана имеет противоположный характер. Учет дополнительные факторы. Поскольку нарастание давления в океане связано с преодолением больших расстояний в гравитационном поле, необходимо внести поправку на раз-

ную силу оседания молекул. Это значит, что нужно расширить задачу и выразить химический потенциал, как функцию следующих переменных  $\mu = F(m, P_{\text{гидр}}, z)_T$ . Для равновесных условий, т.е. когда  $d\mu = 0$  решение в частных производных выглядит следующим образом

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial \mu}{\partial m}\right)_{T, z, P_{\text{гидр}}} dm + \left(\frac{\partial \mu}{\partial P_{\text{гидр}}}\right)_{T, z, m} dP_{\text{гидр}} = \\ & = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial z}\right)_{T, P_{\text{гидр}}, m} dz. \end{aligned}$$

Производная, стоящая справа от знака равенства, может быть рассчитана по (2.30). Разница только в том, что здесь  $z$  увеличивается в направлении центра гравитационного поля, в то время, как в (2.30)  $h$  увеличивается при удалении от центра гравитационного поля. Поэтому  $h = -z$ . Принимая это во внимание, находим  $RT d \ln m + \bar{v} \rho_B g dz = Mgdz$ . Здесь  $M$  — молекулярная масса растворенного в воде газа. Интегрирование приводит к следующему выражению  $\ln(m_2/m_1) = -(\bar{v} \rho_B - M)gz_2/RT$ .

Это уравнение было предложено Л.М. Клотцем [76] в 1963 г. для оценки растворимости различных газов в океане. Смысл выражения, стоящего справа от знака равенства, очевиден. Молекулярная масса, умноженная на ускорение свободного падения ( $g$ ), характеризует силу, с которой компонент притягивается к центру гравитационного поля.  $\bar{v} \rho_B$  — масса воды, вытесненная молекулой растворенного газа. Тогда  $(\bar{v} \rho_B - M)g$  — архимедова сила выталкивания. Если разность  $(\bar{v} \rho_B - M)$  окажется отрицательной, растворенный газ будет испытывать тенденцию к оседанию, если положительной — газ будет стремиться “всплыть”. Снова используя закон Генри, можно перейти к зависимости растворимости газа на любой глубине от его парциального давления над поверхностью океана

$$\ln m_2 = \ln P_1 + (\mu^{\circ, T} - \mu^{\circ, *})/RT - (\bar{v} \rho_B - \mu)gz_2/RT. \quad (3.5)$$

В табл. 3.4 приведены данные о парциальных мольных объемах газов. Как видим, в пределах  $0-25^\circ\text{C}$  температура почти не оказывает влияния на изменение парциального мольного объема. Ощутимое влияние электролитов видно из табл. 3.5, приведенной по материалам Е.В. Типеля и К.Е. Губбинса [83] для  $t = 25^\circ\text{C}$ . Полученное уравнение можно сделать более точным, если учесть зависимость самого парциального мольного объема растворенного газа от прилагаемого давления. И.Р. Кричевским и Я.С. Казарновским [34] предложено для этой цели использовать уравнение вида:  $\bar{v} = \bar{v}^\circ - \beta P$ , где  $\beta$  — коэффициент сжимаемости. Эти авторы, однако, указывают, что ошибки, допущенные пренебрежением этого коэффициента, оказались за пределами точности экспериментального определения растворимости азота и водорода до давления 1000 атм.

Г.Е. Гардинер и Н.О. Смит [73] использовали зависимость вида  $\bar{v} = \bar{v}^\circ(1 - \beta P)$  для объяснения растворимости гелия в воде под давлением. С учетом этой зависимости вместо (3.5) необходимо пользоваться уравнением  $\ln(m_2/m_1) = -(\bar{v}^\circ \rho_B - M)gz_2/RT + \bar{v}^\circ \beta \rho_B^2 g^2 z_2^2/RT$ , которое неоправданно громоздко и не улучшит результат, если учесть приближенность самих молекулярных объемов.

Уравнение (3.5) не объясняет фактического распределения газов в океане.

**Растворимость газа в воде в температурном поле.** Рис. 3.1 дает представление о температурном режиме океана. Хотя каждый район в этом отношении имеет свои особенности, общая тенденция очевидна: от поверхности океана до глубины 1000–1500 м; отмечается быстрое понижение температуры. При дальнейшем продвижении в направлении дна она снижается в более замедленном темпе и у самого дна температура близка к  $0^\circ\text{C}$ . В низких широтах температурный перепад от поверхности океана до дна

Таблица 3.4

Парциальные мольные объемы растворенных газов (см<sup>3</sup>)

Газ	Температура [35]				Температура [71]	
	0	25	50	0	25	
Азот	41	40	38		32,2; 33,2; 33,5	
Кислород	31	31	32	32,0	31,9; 31,9; 32,3; 32,3	
Углекислый газ	33	33	33		35,3; 34,3	
Аргон					32,3; 32,1	

Таблица 3.5

Влияние электролитов и их концентраций на парциальный мольный объем газа

Газ	Электролит	Моляльность	$\bar{V}$ , см <sup>3</sup> /моль	Газ	Электролит	Моляльность	$\bar{V}$ , см <sup>3</sup> /моль
Ar	H <sub>2</sub> O (ж)	0,0	31,71 ± 0,43	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O (ж)	0,0	30,38 ± 0,97
	KCl	1,0	31,11 ± 0,64		KOH	2,0	29,01 ± 0,56
	KCl	2,0	30,60 ± 0,53		KOH	5,0	27,97 ± 0,61
	KJ	2,0	30,98 ± 0,47				
	CaCl <sub>2</sub>	2,0	29,63 ± 0,79				

превышает 25°С. Неустойчивым температурным режимом характеризуется самая верхняя десятиметровая толща воды. Ниже, до глубины примерно 200–300 м, колебания температуры имеют сезонную периодичность, что особенно характерно для высоких широт. Глубже этой зоны температурный градиент остается неизменным. Столб жидкости в любой части океана для данной задачи можно рассматривать, как консервативную систему с устойчивым градиентом температур. Если воздух контактирует с водой при одной и той же температуре, то равновесные концентрации газов в воде будут устанавливаться согласно законам Генри и Сеченова. Далее распределение газа должно происходить в соответствии с градиентом температур, изменяясь от одного водного горизонта к другому. Какова закономерность этого явления? Задачу нельзя решить ни с помощью изобарно-изотермического потенциала ( $G$ ), ни с привлечением изохорно-изотермического потенциала ( $A$ ) в силу того, что в данном случае отсутствует изотермичность и  $SdT \neq 0$ . Казалось бы, можно использовать функцию энтропии, где температура не фигурирует как переменная. Но это заблуждение.

Действительно, представим, что система состоит из двух слоев, имеющих разную температуру. Для такой системы  $S = f(U, V, n_1, n_2)$ , где  $n_1$  и  $n_2$  — мольные содержания одного и того же газа, но в слоях с разной температурой, а  $U$  и  $V$  — внутренняя энергия и объем всей системы. Тогда

$$dS = (\partial S/\partial U)_{V, n_1, n_2} dU + (\partial S/\partial V)_{U, n_1, n_2} dV + (\partial S/\partial n_1)_{U, V, n_2} dn_1 + (\partial S/\partial n_2)_{U, V, n_1} dn_2.$$

Можно показать, что  $(\partial S/\partial n_1)_{U, V, n_2} = \mu'/T'$ . Поэтому

$$dS = (1/T)dU + (P/T)dV + \mu'/T' + \mu''/T'' \quad (3.10)$$

Как и в предыдущем случае примем, что  $dV = 0$ , но далее этого уже пойти нельзя. Анализ условий равновесия с использованием энтропии предполагает изолированность системы. Только в этих условиях возрастание энтропии свидетельствует о самопроизвольности процесса. А если система состоит из двух частей, а именно: той,

в которой непосредственно происходят перестройки (собственно система) и той, которая участвует как теплообменник (окружающая среда), то обе эти части должны быть изолированы от всего остального мира. В данных условиях фигурирует собственно система, которой окружающая среда поставляет теплоту. Поэтому  $dU \neq 0$ . Определить  $\Delta S_{\text{среды}}$  не представляется возможным, поскольку она непрерывно подает теплоту, создавая температурный градиент в собственной системе.

Направленная и систематическая подача теплоты для создания поддерживаемого градиента температур уже предопределяет то, что в данной задаче должен быть использован параметр, без которого обходилась классическая равновесная термодинамика. Этот параметр — время. Поэтому попытка решения подобной задачи с помощью средств равновесной термодинамики обречена на неудачу.

Для выяснения закономерностей распределения растворенных в воде газов в температурном поле, нужно использовать положения неравновесной термодинамики или термодинамики необратимых процессов. Указанная область знаний, в отличие от классической термодинамики, широко применяется именно для анализа открытых систем. Здесь нет возможности углубляться в эту сравнительно новую и самостоятельную часть термодинамики, которая, вероятно, в будущем найдет широкое применение в геологии. Для решения данной задачи мы используем ту ее часть, которая позволяет не выйти за пределы закрытой системы.

Нужно сказать, что в основе термодинамики необратимых процессов лежат те же постулаты, которые составляют фундамент классической термодинамики, но к ним добавляется ряд новых. В задаче, которая здесь поставлена, использован еще один постулат, смысл которого раскрывается следующим примером.

Представим, что в качестве системы выбран столб воды. Этот столб разбит на две подсистемы I и II, которые отличаются между собой по температурам  $T'$  и  $T''$  (рис. 3.2). Подсистемы соединены друг с другом, но в целом вся система закрыта. Изменение энтропии такой системы, если в ней не протекают химические реакции, определено условием  $dS = \delta Q/T$ . В данном случае, в связи с тем, что система может как получать, так и отдавать теплоту, эта формулировка записывается в расширенном виде

$$dS = \delta_e Q''/T'' + \delta_e Q'/T' + \delta_i Q'/T' + \delta_i Q''/T''$$

Здесь  $\delta_e Q''$  и  $\delta_e Q'$  — количество теплоты, получаемое соответственными подсистемами II и I из внешних источников. Из рисунка очевидно, что в данном конкретном случае  $\delta_e Q'$  имеет отрицательный знак;  $\delta_i Q'$  — количество теплоты, получаемое подсистемой I от подсистемы II, а  $\delta_i Q''$  — количество теплоты, получаемое подсистемой II от подсистемы I. Понятно, что  $\delta_i Q''$  имеет отрицательный знак и что  $\delta_i Q' + \delta_i Q'' = 0$ . Теперь изменение энтропии системы, приходящееся на единицу времени, запишется следующим образом

$$dS/dt = (1/dt) (\delta_e Q'/T' + \delta_e Q''/T'') + (1/T' - 1/T'') \delta_i Q'/dt.$$

Понятие времени, введенное здесь, необходимо будет для определения потока. Величина

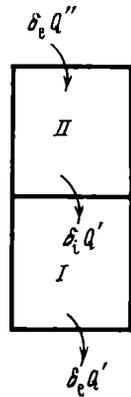
$$(1/dt) (\delta_e Q'/T' + \delta_e Q''/T'') \equiv d_e S/dt$$

именуется приращением энтропии и показывает, с какой скоростью изменяется энтропия системы под влиянием внешних факторов. Величина

$$(\delta_i Q'/dt) (1/T' - 1/T'') \equiv d_i S/dt \quad (3.11)$$

называется производством энтропии. Производство энтропии свидетель-

Рис. 3.2. Обозначения в неравновесной термодинамике для передачи теплоты



стует о скорости изменения энтропии под влиянием внутренних процессов. В неравновесной термодинамике показано, что из принципа  $\Delta S > 0$  для изолированных систем следует, что самопроизвольные процессы открытых систем определяются условием  $d_i S/dt > 0$ . Для данного частного случая это очевидно, так как  $d_i S/dt > 0$ , при  $1/T' > 1/T''$  и  $\delta_e Q'/dt > 0$ . Если же  $1/T' < 1/T''$ , то и  $\delta_e Q'/dt < 0$ .

Производство энтропии (3.11) представляет произведение двух членов. Один из них  $\delta_i Q'/dt$  называется потоком и обозначается символом  $I$ , а другой — силой  $X = (1/T' - 1/T'')$ , которая обуславливает этот поток. Постулат неравновесной термодинамики утверждает следующее: *Поток  $I$ , вызванный действием сил  $X$  вблизи равновесных условий, связан с этими силами линейным соотношением.*

Согласно этому постулату  $I = LX$ .  $L$  — коэффициент пропорциональности, обеспечивающий линейную связь между силой и потоком и именуемый феноменологическим коэффициентом. В нашем случае  $\delta_i Q'/dt = L(1/T' - 1/T'')$ .

Усложним задачу и представим, что теперь между подсистемами с разной температурой кроме обмена теплотой идет обмен растворенным газом, например, кислородом. Тогда

$$d_i S/dt = (1/dt) (\delta_i Q'/T' + \delta_i Q''/T'') + (1/dt) [(\mu_{O_2}'/T') d_i n' + (\mu_{O_2}''/T'') d_i n'']$$

Очевидно, если система закрытая, то

$$d_i S/dt = (\delta_i Q'/dt) (1/T' - 1/T'') + (d_i n'/dt) (\mu_{O_2}'/T' - \mu_{O_2}''/T'') > 0.$$

В данной ситуации имеется уже два потока: поток тепла  $I_3$  и связанный с ним поток вещества  $I_B$ . В соответствии с постулатом

$$I_3 = L_{11}(1/T' - 1/T'') + L_{12}(\mu_{O_2}'/T' - \mu_{O_2}''/T'')$$

$$I_B = L_{21}(1/T' - 1/T'') + L_{22}(\mu_{O_2}'/T' - \mu_{O_2}''/T'').$$

Но, вариант, который выбран нами, представляет собой стационарное состояние. В таком состоянии поток энергии остается постоянной величиной, а поток вещества равен нулю. Это значит, что кислород создается в закрытой системе градиент, соответствующий потоку тепла. Этот вариант также отвечает условию  $d_i S/dt > 0$ . Но при этом

$$-\frac{L_{21}}{L_{22}} = \frac{(\mu_{O_2}'/T' - \mu_{O_2}''/T'')}{(1/T' - 1/T'')}.$$

В термодинамике неравновесных процессов показано, что  $L_{21}/L_{22}$  — это энергия переноса единицы массы вещества из одних температурных условий в другие. Энергия переноса, в принципе, сама зависит от температуры. Не имея лучшего варианта, мы примем, что

$$L_{21}/L_{22} \equiv aT + b.$$

Тогда, вместо

$$\int d(\mu/T) = - \int (L_{21}/L_{22}) d(1/T),$$

можно записать

$$\int_{\Pi}^z d(\mu/T) = a \int_{\Pi}^z dT/T + b \int_{\Pi}^z dT/T^2.$$

Здесь нижний предел ( $\Pi$ ) берется по данным водной поверхности океана, а верхний предел — значение на произвольной глубине  $z$ . Очевидно,

$$\mu_z/T_z - \mu_{\Pi}/T_{\Pi} = a \ln(T_z/T_{\Pi}) - b(1/T_z - 1/T_{\Pi}).$$

В соответствии с (2.55) можно выразить значение химического потенциала через активность. Тогда

$$\ln a_z = \ln a_{\Pi} + \frac{\mu_{\Pi}^{\circ}}{RT_{\Pi}} - \frac{\mu_z^{\circ}}{RT_z} + \frac{a}{R} \ln \frac{T_z}{T_{\Pi}} - \frac{b}{R} \left( \frac{1}{T_z} - \frac{1}{T_{\Pi}} \right). \quad (3.12)$$

Формулой (3.12) учитывается только влияние температурного поля. Но, как уже известно из предыдущего,  $\ln a = f(T, P)$ . Следовательно,

$$d \ln a = (\partial \ln a / \partial T)_P dT + (\partial \ln a / \partial P)_T dP.$$

Решение первой производной дается уравнением (3.12), а решение второй — уравнением (3.9). Учитывая гравитационную составляющую, приходим к общему уравнению

$$\ln a_z = \ln a_{\Pi} - \frac{\mu_{\Pi}^{\circ}}{RT_{\Pi}} - \frac{\mu_z^{\circ}}{RT_z} - \frac{a}{R} \ln \frac{T_z}{T_{\Pi}} - \frac{b}{R} \left( \frac{1}{T_z} - \frac{1}{T_{\Pi}} \right) + \frac{d}{R} z \quad (3.13)$$

Значение  $\mu^{\circ}/RT$  определяется по данным таблицы 3.3. В этой таблице приведена теплоемкость растворенных газов, как функция температуры. По зависимости (1.44) вычисляется энтропия газа, как функция температуры. Далее учитывая, что  $(\partial \mu / \partial T)_P = -s$ , находится  $\mu^{\circ}/RT$ . Для кислорода это значение задается уравнением

$$\frac{\mu^{\circ}}{RT} = \frac{8433,572}{T} - 3,038 - 3,232 \ln T - 4,244 \cdot 10^{-4} T - \frac{1053,162 \cdot 10^3}{T^3}$$

В формуле (3.13) остаются неясными значения  $a$ ,  $b$  и  $d$ .

Будем исходить из предположения, что реальное распределение кислорода закономерно следует распределению температуры. Это предположение в какой-то степени оправдывается тем, что другие неполярные газы распределяются аналогично кислороду. Итак, взяв за основу указанное предположение и обработав методом регрессионного анализа массив данных по Тихому океану, приходим к следующей полуэмпирической формуле теоретического распределения кислорода:

$$\ln a_z = \ln a_{\Pi} + \frac{\mu_{\Pi}^{\circ}}{RT_{\Pi}} - \frac{\mu_z^{\circ}}{RT_z} - 23,56 \ln T_z - \frac{1689}{T_z} + 1,5 \cdot 10^{-4} z.$$

Из этого следует, что  $L_{21}/L_{22} = 14043 - 195,89 T$ .

На рис. 3.3 дана сравнительная картина одного из профилей реального распределения кислорода по В.Н. Степанову [52] с его идеальным прототипом. Несмотря на хороший прогноз результатов, вычисленных с помощью полуэмпирической формулы, отметим неясные моменты. Как известно, с понижением температуры константа Генри увеличивается. Следовательно, должна увеличиваться растворимость газов. Реально, под действием температурного поля происходит уменьшение растворимости газа с понижением температуры. Этому моменту можно найти опреде-

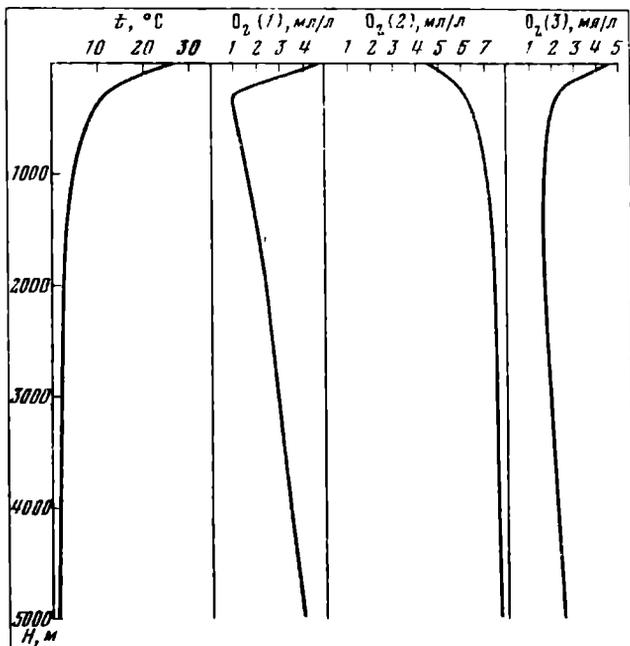


Рис. 3.3. Температура и содержание кислорода в районе 0–10° с.ш. Тихого океана по [52]

1 — реальное содержание кислорода; 2 — расчет по температурной зависимости константы Генри; 3 — расчет по уравнению (3.13).

ленное оправдание: применение константы Генри ограничивается изотермическими условиями, когда вода и находящийся над ней газ имеют одну и ту же температуру. Как мы уже показывали, только для этого случая  $\mu^G = \mu^P$ , где  $\mu^G$  — химический потенциал газа в газообразной фазе, а  $\mu^P$  — химический потенциал этого же газа, растворенного в воде. Расчет при этом осуществляется по формуле (2.67). Здесь же рассматривается случай, при котором химический потенциал газа атмосферы, как правило, не совпадает с химическим потенциалом растворенного в воде газа. Тем не менее, это положение не может служить доказательством правильности полуэмпирической формулы. Для этого нужны данные по теплотам переноса, которых сейчас, к сожалению, нет. Но даже такой подход требует пересмотра представлений о степени насыщенности морской воды кислородом. Требуют пересмотра также представления о поглощаемости водой газа из атмосферы, поскольку эти представления базируются на законе Генри. Закон Генри применим только к изотермическим условиям, в то время как температура приводной атмосферы и воды часто не совпадают.

Второе замечание относится к молекулярному объему кислорода, который входит в последний справа член полуэмпирической формулы. Как уже было показано, для воды  $v_{O_2} = 30 \text{ см}^3$ . Эта величина почти не изменяется с появлением солевого фона. В то же время, расшифровка последнего члена полученной формулы дает  $\bar{v}_{O_2} = -250 \text{ см}^3$ . В принципе, отрицательная величина парциального мольного объема допустима, но в данном случае — маловероятна. Для кислорода разность ( $\bar{v}_p$  —

—  $\mu$ ) близка к нулю. Поэтому, сила притяжения и гидростатическое давление вообще не должны сказываться на его распределении. Видимо, в океане на распределение кислорода накладывается вторичный процесс — движение богатых кислородом придонных вод от полюсов к экватору. При этом скорость их продвижения превышает скорость диффузии. Это явление может открыть неожиданные причины распространения железомарганцевых конкреций, фосфоритов и других полезных ископаемых на океаническом дне.

Мы видим, что освещение разных сторон поведения газа в океанической воде требует разных термодинамических подходов. Такие подходы могут явиться ключом либо к познанию, либо к догадкам, либо, наконец, к постановке экспериментов относительно формирования полезных ископаемых на дне океана.

Рассмотрим следующий вопрос, касающийся поведения электролитов в морской воде.

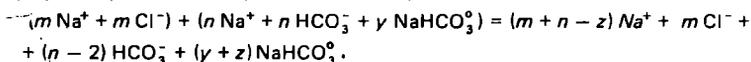
**Модели морской воды.** Большинство важных хемогенных полезных ископаемых связано с древними морскими бассейнами. Чтобы понять условия их образования, необходимо познакомиться с процессами, управляющими аутигенным минералообразованием из современной морской воды. Это значит, что необходимо подходить к морской воде, как к раствору электролитов, который в соответствующих условиях, по отношению к некоторым компонентам, оказывается пересыщенным и дает твердую фазу.

Для решения этой задачи в первую очередь необходимо познакомиться с химическим составом морской воды. И здесь возникает первый вопрос: в какой форме должен быть представлен этот состав? Было время, когда результаты анализа воды представляли в форме окислов, что совсем не давало информации об истинном состоянии компонентов. Позже морская вода изображалась набором солей. Схема этого набора складывалась из следующих представлений: если начать испарять морскую воду, то последовательность выпадения простых солей из нее должна идти от менее к более растворимым. Но реальный набор солей зависит от условий испарения. Поэтому, солевой метод представления состава морской воды тоже оказался не отражающим действительность. Наиболее приемлемым оказалось изображение химического состава в ионной форме, как это представлено в таблице 3.1. Однако, такая форма представления данных мало пригодна для термодинамического анализа. Соли морской воды создают ионную силу, равную 0,7, что не позволяет в термодинамических расчетах использовать уравнение Дебая—Гюккеля типа (2.88). При выводе этого уравнения был сделан ряд допущений. В математических выводах допущения касались того, что при разложении в ряд степенной функции отбрасывались все члены, кроме первых двух. Впоследствии некоторыми исследователями делались попытки дать полное решение, но это достигалось за счет резкого увеличения громоздкости уравнения без существенного увеличения точности. Оригинальный путь был предложен Бьеррумом. Бьеррум обошел сложности решения тем, что искусственно снизил ионную силу. Такое снижение вытекало из предположения, согласно которому часть противоположно заряженных ионов в растворе должны сблизиться настолько, чтобы их заряд погасился и не влиял на окружение. Такие объединения ионов получили название ионных пар или ассоциатов. Следует заметить, что Бьеррум вовсе не считал их существование реальным. Он выдвинул идею о ионных парах, как математический прием, следующий по ходу вывода уравнения Дебая—Гюккеля и избавляющий от громоздких вычислений. Та часть решения, ко-

торая приводила к упрощению, заключалась в том, чтобы допустить, что в ионных парах сближение между ионами достигает такой степени, при которой работа удаления одного иона от другого превышает  $2kT$ , где  $k$  — постоянная Больцмана.

С тех пор прошел значительный отрезок времени и вот в 1961 г. представления о ионных парах были использованы для отображения состояния химических элементов в морской воде. Естественно, поскольку при образовании ионных пар действуют только кулоновские силы и отсутствует химическая связь, прямых методов для их определения нет. Используют косвенные данные. Для этого приходится идти на отдельные допущения, от которых и зависит результат. А это значит, что представления о ионной ассоциации у каждого автора будут свои.

Обычно обнаружение ионных пар производят следующим образом: берут два раствора с одним и тем же катионом, но разными анионами (или наоборот), сливают и следят за происходящими изменениями. По этим изменениям как раз и судят о наличии ионных пар. Так, например, для доказательства существования  $\text{NaHCO}_3^0$  и  $\text{NaCO}_3^-$  Дж. Н. Батлер и Р. Хастон (66) исследовали изменения, происходящие в системе после смешения раствора хлористого натрия с раствором бикарбоната или карбоната натрия. Они предположили, что в растворе хлористого натрия между ионами натрия и хлора не образуется ассоциатов. Наоборот, в растворе бикарбоната и карбоната натрия часть ионов ассоциирована. Поэтому, при смешении двух растворов должно происходить следующее:



Изменение pH и активности NaCl в полученном растворе при желании можно объяснить образованием ионных пар: изменение концентрации бикарбонатного иона влечет за собой изменение pH раствора, а изменение количества свободного иона  $\text{Na}^+$  приводит к изменению активности NaCl. Теперь для определения констант устойчивости ионных пар нужно зафиксировать определенные предположения. Дж. Н. Батлер и Р. Хастон использовали следующие посылки, которые доказать нельзя, а можно только принять или не принять:

1. В исследуемом растворе, образованном путем слияния растворов  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , могут существовать следующие частицы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NaHCO}_3^0$ ,  $\text{NaCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ .
2. Коэффициент активности NaCl в чистом растворе отличается от такового в смешанном растворе  $\text{NaCl} + \text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  при той же ионной силе, благодаря расходу части  $\text{Na}^+$  на ассоциацию.

Если эти предположения принять в качестве постулатов, то это позволит вычислить константы устойчивости предполагаемых ионных пар для растворов разных концентраций и на их основе рассчитать термодинамические константы устойчивости. Вычисленные константы устойчивости на простых растворах могут быть перенесены на растворы любой сложности. Ведь константы, являясь термодинамическими, не изменяются с усложнением раствора.

Не всегда исследования такого рода носят корректный характер с четко оговоренными постулатами. Например, в статье Е. Дж. Редона и Д. Ленгмюра [82] приведены данные определения констант нестойкости для  $\text{MgCO}_3^0$  и  $\text{CaCO}_3^0$ . Основанием определения служит схема, аналогичная предыдущей: в растворы  $\text{KHCO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  приливаются растворы  $\text{MgCl}_2$  или  $\text{CaCl}_2$ . Авторами принимается, что в растворах  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{CaCl}_2$  не образуется ионных пар. Изменения, происходящие при слиянии растворов, объясняются образованием ионных пар. Но из-за массы произвольных допущений, использований индивидуальных коэффициентов активности, работе в ячейке с переносом и др. результаты получаются весьма проблематичными. К сожалению, в различных моделях морской воды, о которых речь ниже, используются константы устойчивости (или нестойкости) как те, которые основаны на надежных представлениях, так и те, в основе которых лежат безнадежные посылки. Такое положение не упрощает, а усложняет термодинамическое описание равновесий в морской воде.

Первая попытка создания модели морской воды принадлежит Р. М. Гаррелсу и М. Е. Томпсон [74]. Авторы не ставили своей целью дать строгое термодинамическое описание системы, а попытались лишь прикинуть про-

центное содержание основных компонентов и поэтому рассматривали свою модель, как первое приближение к истинной картине. Для создания такой приближенной картины был принят целый ряд допущений, рассмотрение которых позволит понять, насколько полученные результаты могут отражать реальное состояние.

Первое допущение основывается на предположении Мак Иннеса о равенстве коэффициента активности иона калия коэффициенту активности иона хлора. Мак Иннес [78] полагал, что поскольку ионы хлора и калия близки по своим электронным структурам и имеют примерно одинаковые подвижности, коэффициенты активности ионов калия и хлора в растворах KCl могут быть приравнены друг другу при любых концентрациях этой соли. На основании этого допущения можно рассчитать индивидуальные коэффициенты активности всех компонентов, участвующих в создании морской воды, пользуясь средними коэффициентами активности соответствующих солей той же ионной силы. Предположение Мак Иннеса не единственное. Бернал и Фаулер, например, считали, что энергетически эквивалентными являются ионы  $K^+$  и  $F^-$  и предлагали KF в качестве стандарта для расчета индивидуальных коэффициентов активности. Разделение коэффициентов активности по отдельным ионам — операция нетермодинамического характера. Такие коэффициенты не имеют реального физического смысла, хотя для низких концентраций солей в растворе являются полезной абстракцией. Для такой ионной силы, которую имеет морская вода ( $\sim 0,7$ ), предположение Мак Иннеса, взятое за основу Р.М.Гаррелсом и М.Е.Томпсон, скорее выход из положения, чем попытка опереться на теоретически обоснованные представления.

Второе допущение вытекает из первого. Согласно ему индивидуальные коэффициенты активности ионов зависят только от ионной силы раствора и не изменяются с изменением состава, что, как уже было показано, можно принимать для растворов низких концентраций.

Расчет коэффициентов активности производился с использованием третьего предположения, согласно которому ион хлора не образует ассоциатов ни с одним из ионов морской воды. Коэффициенты активности однозарядных ионных пар все приняты равными коэффициенту активности гидрокарбонат-иона. Коэффициенты активности нейтральных ионных пар приняты равными 1,13 — величине, соизмеримой с коэффициентом высаливания газов из морской воды.

Естественно, не было необходимости оценивать допуски физико-химической теории, когда создавалась грубая приближенная схема. Нельзя упрекать авторов схемы, ставивших своей целью не построение общей картины, а обрисовку метода создания физико-химической модели. Но именно поэтому необходимо быть критичным при анализе выводов, которые предлагают последователи схемы Р.М.Гаррелса и М.Е.Томпсон, поскольку часто эта схема используется как реально действующая модель и на ее основании делают далеко идущие выводы, имеющие важное значение для геохимии. Эта модель служит обычно "эталоном сравнения" для новых моделей. Дж.М.Гискес и Дж.М.Эдмонд [75] предупреждали, что аналогичные модели слишком неточны, чтобы быть пригодными для обсуждения конкретного геохимического вопроса.

Учитывая сложность, возникшие перед моделью, построенной на классической термодинамике, ряд исследователей пошел по пути создания модели, основанной на концентрационных константах диссоциации, именуемых "кажущимися" константами. Так, Б.Эквист и М.Ведберг [70] избежали трудностей в оценке коэффициентов активности, производя определение кажущихся констант нестойкости ассоциированных ионов для растворов

Таблица 3.6

Распределение основных компонентов морской воды  
 $S = 35^0/_{00}$ ,  $pH = 8,12$ ,  $P = 1$  атм,  $t = 25^{\circ}C$

Ассоциат	Na <sup>+</sup>		K <sup>+</sup>		Mg <sup>+2</sup>		Ca <sup>+2</sup>	
	[74]	[70]	[74]	[70]	[74]	[70]	[74]	[70]
Свободный ион М	99	98,4	99	97,6	87	70,2	91	48,6
MCl						18,2		31,8
MSO <sub>4</sub>	1,2	1,66	1	2,33	11	11,2	8	19,3
MF						0,07		0,01
MCO <sub>3</sub>		0,01		0,02	0,3	0,16	0,2	0,11
MHCO <sub>3</sub>	0,01	0,05		0,08	1	0,14	1	0,10
MB(OH) <sub>4</sub>						0,03		0,02

Таблица 3.6 (окончание)

Ассоциат	Cl <sup>-</sup>		SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>		F <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>		B(OH) <sub>3</sub>
	[74]	[70]	[74]	[70]	[70]	[74]	[70]	[70]
Свободный ион А	100	47,6	54	45,1	50,2	4,5	2,95	15,2
H <sub>2</sub> A							0,56	
HA						34,5	75,4	81,4
NaA			21	25,9		8,5	2,22	
KA			0,5	0,85			0,07	
MgA		1,77		21,1	47,8	33,5	3,66	3,06
CaA		0,60	3	7,05	1,99	3,5	0,49	0,41
NaHA						4	10,5	
KHA							0,34	
MgHA			31,5			9,5	3,31	
CaHA						2	0,44	

NaCl, KCl, MgCl и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на фоне перхлората натрия. Считается, что перхлорат-ион не образует комплексов. Комбинации компонентов для раствора подбирались таким образом, чтобы ионная сила оставалась постоянной и равной 0,7. В растворы вводился гипс до полного насыщения. Это позволило составить и решить систему уравнений, где неизвестными выступали константы нестойкости и кажущееся (концентрационное) произведение растворимости гипса. Полученные данные были использованы для создания химической модели морской воды. Хотя трудность с коэффициентами активности была обойдена, нельзя считать, что эти авторы приблизились к решению поставленной задачи. Кажущиеся константы диссоциации и нестойкости помимо температуры и давления зависят от среды, в которой они определены. Здесь же эти константы принимаются зависимыми только от ионной силы. Результаты сопоставления данных Р.М.Гаррелса и М.Е.Томпсон с данными Б.Эквиста и М.Ведберга приведены в табл. 3.6. Очевидная несогласованность данных не может служить основанием того, чтобы отдать предпочтение каким-то одним: каждая из схем имеет свои недостатки, заключающиеся в слабой обоснованности постулатов, используемых для построения модели и дополнительных к тем, которыми располагает термодинамика.

динамика. В более поздней работе указанные авторы [71], пользуясь другими методами, получили иные значения констант нестойкости.

М.Витфильд [85] рассматривал модель, отказавшись от констант ионной ассоциации. Как было показано ранее, произведение активностей неассоциированных ионов равно общему произведению активностей. Поэтому сам по себе подход, предложенный М.Витфильдом, правомочен. Коэффициент активности соли, полученный таким путем, отражает все особенности ионов. Для создания такой модели использованы представления Питцера и сотрудников, расширяющие возможности применения уравнения Дебая—Гюккеля. Проверка работы этого уравнения была произведена на растворах, в которых участвует три компонента. В частности, в статье приводится пример проверки уравнения на смешанных растворах NaCl и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Здесь, по существу, решается задача, уже в свое время решенная Н.И.Микулиным и его школой. Автор статьи экстраполирует применение этих уравнений на многокомпонентные системы, что тоже своего рода мало обоснованный постулат.

Имеются интересные соображения об определении коэффициентов активности на основании измерений pH, как это делает, например, Р.Бернер [67]: Действительно, если измерено pH и определен щелочной резерв, то тогда по системе уравнений

$$a_{H^+} [HCO_3^-] \gamma_{HCO_3^-} / CO_2 = K_1 K_{генри};$$

$$a_{H^+} [CO_3^{2-}] \gamma_{CO_3^{2-}} / [HCO_3^-] \gamma_{HCO_3^-} = K_2;$$

$$[HCO_3^-] + 2 [CO_3^{2-}] = A.$$

можно определить коэффициенты активности карбонатного и бикарбонатного ионов. Однако, как ни странно, до сих пор точно нельзя сказать, что собой представляет величина pH, измеренная в морской воде. "Любая практическая стандартизация рН, — пишет Р.Бейтс, — будет теоретически неудовлетворительной" [2, с. 36].

Возникает вопрос: зачем вообще нужны вышеперечисленные модели? Всякая модель, как бы она внешне ни была привлекательна, должна приводить к выводам, которые можно проверить на практике или, по крайней мере, сравнить с теоретическими представлениями. И вот, оказывается, что сравнивать модель не с чем. Нет способа определения активности соли в морской воде. Если бы такой способ существовал, то представления о степени закомплексованности, характере ионных пар и т.п. сами по себе оказались бы второстепенными, поскольку всегда есть возможность перейти от одной шкалы коэффициентов активности к другой.

Все рассматриваемые модели касались стандартных условий:  $t = 25^\circ \text{C}$  и  $P = 1$  атм. Каких изменений можно ожидать, продвигаясь вглубь океана, в общем еще не известно. Сложность изучения равновесий в морской воде усугубляется еще наличием специфической твердой фазы. Минералы, осаждающиеся на дне, представлены не чистыми разновидностями, а твердыми растворами. Это значит, что их энергия Гиббса имеет значения, отличные от табличных, которые нужно определять для каждого конкретного случая.

Как явствует приведенный материал, проблемы, которые предстоит решить для построения химической модели морской воды, далеко не просты и не являются частными. Они тесно связаны с развитием общих представлений о растворах электролитов. Пока же не решен этот вопрос, выводы об условиях формирования хемогенных полезных ископаемых, залегающих среди морских осадочных пород, всегда будут иметь определенную долю незавершенности.

## ГЕОХИМИЧЕСКАЯ РОЛЬ ЖИВЫХ ОРГАНИЗМОВ

**Физико-химические особенности среды.** Зачастую скелеты организмов представляют основной материал, слагающий осадочные горные породы. О другом непосредственном проявлении жизнедеятельности свидетельствуют угленосные толщи, углефицированные остатки, встречаемые даже в древних, подвергшихся метаморфизму породах. Еще одним результатом проявления жизнедеятельности являются специфические комплексы аутигенных и диагенетических минералов, которые часто используются для того, чтобы судить о физико-химических особенностях среды осадкообразования и выделения геохимических фаций. Такие комплексы формируются при непосредственном активном вмешательстве микроорганизмов в обстановку минералообразования.

Ощутимый вклад, вносимый тремя указанными биологическими путями в седиментогенез, может создать (и создает) впечатление, что термодинамические модели естественных минеральных ассоциаций не отражают реальных процессов минералообразования. Нельзя согласиться с таким мнением, но нельзя считать его полностью ошибочным, поскольку здесь необходимо рассматривать две стороны явления: живые организмы оказывают большое влияние на формирование среды, в которой протекают процессы аутигенного минералообразования. Само же аутигенное минералообразование идет в соответствии с физико-химическими особенностями этой среды. Такое простое толкование, однако, не раскрывает сути явления. "Формирование среды" это тоже процесс. Как и все естественные процессы, он должен подчиняться общим законам природы. В этом аспекте правомерен вопрос: какими путями осуществляется влияние живых организмов на среду минералообразования? Высказывались и еще высказываются идеи, что живые организмы развиваются по законам, которые нельзя описать с помощью термодинамики. Если это так, то и химические процессы, происходящие при участии живых систем, тоже окажутся несогласующимися с термодинамикой. Эта мысль как раз и отражает тот фундамент, на котором развиваются различные вариации противоречий между сторонниками и противниками применения термодинамики для анализа процессов осадочного минералообразования. Для того, чтобы найти ответ на вопрос о роли организмов в формировании среды минералообразования, вначале оценим вообще возможности использования термодинамики по отношению к описанию процессов образования органического вещества.

**Отношение к органическому веществу.** Органическое вещество далеко не всегда так тесно связано с живыми организмами, как можно предположить из этимологического смысла этого словосочетания. Но первоначально представление об органическом веществе складывалось как о материале, который невозможно синтезировать без вмешательства жизненной силы.

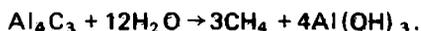
Изучение органических веществ показало, что в своих преобразованиях они полностью подчиняются закону сохранения энергии: любое изменение, которое сопровождается либо выделением, либо поглощением энергии, при постоянном давлении и температуре можно оценить по величине  $\Delta H$ . Перераспределение энергии при реакциях между органическими веществами подчас легче прогнозировать, чем между неорганическими, поскольку здесь хорошо определены адитивные связи C—H, C—C, C—O и т.п. Всякие преобразования органических веществ находятся также в согласии со вторым законом термодинамики: любые изменения будут сопровождаться увеличением энтропии изолированной системы.

Но есть одно условие, которое определяет различие между органически-

ми и неорганическими соединениями: синтез органического вещества из простых неорганических компонентов, распространенных в поверхностных условиях Земли, всегда сопряжен только с поглощением энергии. События это условие, в 1902 г. Ф.Фишер и Х.Тропш получили метан из газовой смеси окиси углерода и водорода на никелевом катализаторе при нормальном давлении. Передача энергии компонентам осуществлялась при температуре 250° С. Применяя другие катализаторы таким же методом, который был назван реакцией Фишера—Тропша, удалось получить целую гамму алканов с различной длиной углеродной цепочки. Таким образом выяснилось, что в определенных каталитических условиях неорганические компоненты в состоянии принять какую-то порцию энергии, которая пойдет на усложнение их структуры, давая начало органическим веществам. Это можно за-

писать реакцией:  $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{энергия} \xrightarrow{\text{катализатор}} \text{углеводороды}$ . Как указывает Э.Брода [6], большая группа исследователей предпочитает объяснять образование первичной органики, обнаруженной в метеоритах (хондритах) посредством реакции Фишера—Тропша.

Когда речь идет о таком образовании органического вещества, то предполагается, что исходные неорганические компоненты должны представлять сравнительно простые соединения. Это, конечно, не значит, что не может существовать процессов между неорганическими соединениями, при протекании которых будет выделяться энергия и образовываться органические продукты реакции. Такие процессы известны. Но для их осуществления исходные неорганические компоненты сами должны представлять сложные вещества, обладающие избытком энергии, которая способна выделяться в поверхностных условиях Земли. В частности, при взаимодействии карбида алюминия с водой можно получить метан



Здесь карбид алюминия является соединением с высоким энергетическим потенциалом, неустойчивым в поверхностных условиях Земли. Взаимодействуя с водой и распадаясь, это вещество выделяет такое количество энергии, которого с избытком хватает для образования метана.

Если поместить метан в условия, где он сможет ассимилировать энергию, то будут образовываться более сложные органические соединения соответственно с более высоким энергетическим потенциалом. Так, проводя искровые разряды в метане, получают набор алканов, хроматограмма которых напоминает гладкую хроматограмму неочищенной нефти [31]. Пропуская смесь метана и пропана через нагретую до температуры 827° С трубку при времени контакта 1 с, синтезировали целый ряд характерных для живых существ углеводородов, приведенных в табл. 3.7, заимствованной из работы М.Кальвина [31, с. 107].

Уже в начале нашего века был проведен синтез неорганическим путем жизненно важных органических веществ. Э.Фишеру и Курциусу удалось синтезировать полипептиды — соединения, родственные простым белкам [19]. Этот термин, введенный Э.Фишером, употребляется и в настоящее время для белков, молекулярный вес которых ниже 1000. Сейчас синтез органических веществ, так или иначе связанных с жизненными циклами, из неорганических компонентов, не представляет проблемы. Сводка важнейших для процессов жизнедеятельности органических веществ, которые были получены в различных лабораториях, приведены в табл. 3.8. Особенности данных таблицы та, что органические вещества образованы из простых продуктов неорганической природы с помощью таких способов передачи энергии, которые могли быть обычными в естественных условиях на

Таблица 3.7

Продукты взаимодействия простых газов при  $t = 827^{\circ}\text{C}$ 

Продукт	Количество, %	Продукт	Количество, %
$\text{C}_2\text{H}_4$	30	Изопрен $\text{C}_5\text{H}_8$	0,2
$\text{C}_2\text{H}_6$	6-8	Бензол $\text{C}_6\text{H}_6$	2
Бутадиен $\text{C}_4\text{H}_6$	2	$\text{H}_2, \text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_6$	60
Пентадиен $\text{C}_5\text{H}_8$	0,2		

Таблица 3.8

Типичные модельные опыты по абиогенному синтезу микромолекул [58]

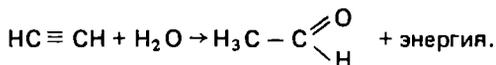
Реагирующие вещества	Реакционная фаза	Энергия	Продукты
1	2	3	4
Алифатические соединения			
$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$	Газовая	УФ (1470 Å)	Формальдегид, глиоксаль
$\text{CB}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{Fe}^{+2}$	Газовая/водная	$\alpha$ -лучи	Формальдегид, муравьиная и янтарная кислоты
$\text{CH}_4, \text{NH}_3, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}$	Газовая	Электрические разряды	Различные аминокислоты, оксикислоты, мочевины
Фумарат аммония	Сухая твердая	Тепло	Аспарагиновая кислота, аланин
$\text{CO}_2, \text{NH}_3, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}$	Газовая	Электрические разряды	Аминокислоты
$\text{CH}_4, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2, \text{CO}_2, \text{CO}, \text{N}_2$	"	Рентгеновские лучи	"
Ацетат аммония	Водная	$\beta$ -лучи	Глицин, аспарагиновая и диаминоянтарная кислоты
Карбонат аммония	"	$\gamma$ -лучи	Простые аминокислоты и жирные кислоты
$\text{CH}_4, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$	Газовая		Глицин
$\text{NH}_3, \text{HCN}, \text{H}_2\text{O}$	Водная	Тепло ( $70^{\circ}\text{C}$ )	Аминокислоты
$\text{CH}_4, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$	Газовая	$\beta$ -лучи	Простые алифатические, включая аминокислоты
$\text{HCHO}, \text{CH}_3\text{CHO}, \text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CHO}, \text{Ca}(\text{OH})_2, \text{HCHO}$	Водная	Тепло ( $50^{\circ}\text{C}$ )	Различные сахара, в том числе 2-дезоксирибоза и 2-дезоксиксилроза
	"	УФ (2537 Å)	Различные сахара, в том числе рибоза и дезоксирибоза
$\text{CH}_4, \text{CH}_3, \text{H}_2\text{O}$ (контакт с кремнеземом)	Газовая	Тепло ( $850^{\circ}\text{C}$ )	Аминокислоты
$\text{CH}_4$	"	Электрические разряды	Высшие углеводороды, в том числе циклические
$\text{CH}_4$ (контакт с кремнеземом)	"	Тепло ( $1000^{\circ}\text{C}$ )	Высшие углеводороды, главным образом циклические
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CN}, \text{HCN}, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$	Водная	Тепло ( $100^{\circ}\text{C}$ )	Аспарагиновая кислоты
Циклические соединения			
$\text{HCN}, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$	Водная	Тепло ( $70^{\circ}\text{C}$ )	Аденин
Яблочная кислота, мочевины, полифосфорные кислоты	Жидкая безводная	Тепло ( $130^{\circ}\text{C}$ )	Урацил

Таблица 38 (окончание)

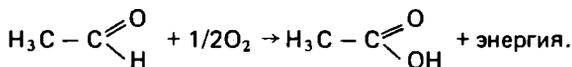
1	2	3	4
Циклические соединения			
CH <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O Аденозин, полифосфорные эфиры	Газовая Жидкая безводная	β-лучи УФ (2537 Å)	Аденин АМФ, АДФ, АТФ
Нуклеозиды, фосфат	Газовая Твердая, безводная или с пониженной влажностью	Электрические разряды Тепло (160°С)	Главным образом циклические углеводороды Нуклеотиды
CH <sub>4</sub> (контакт с силикагелем) Нуклеозиды, полифосфорная кислота	Газовая Жидкая безводная	Тепло (1000°С) Тепло (22°С)	Главным образом циклические углеводороды Нуклеотиды, нуклеозидтрифосфаты
CH <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	Газовая	Электрические разряды	Порфирины

Земле. Специально в третьей графе таблицы указывается, в каком виде осуществляется передача энергии.

При распаде органических веществ энергия, которая была затрачена на их образование, выделяется обратно. Процесс можно провести так, чтобы пройти через гамму других органических соединений, важных в жизненном отношении. При этом выделение энергии будет происходить порциями. Существуют, например, элементарные методы получения ацетилена из карбида кальция. Сам карбид кальция синтезируют неорганическим путем — взаимодействием окиси кальция с углеродом при высокой температуре. При его взаимодействии с водой образуется вещество с высоким энергетическим потенциалом. Энергетические возможности ацетилена используются в сварочных работах. Выделяя энергию при своем разложении, ацетилен сразу же превращается в продукты с наиболее низкими энергетическими показателями в условиях поверхности Земли: углекислый газ и воду. Однако, можно провести процесс так, чтобы при разложении ацетилена энергия отнималась порциями. Что при этом произойдет? Присоединение воды к ацетилену в присутствии катализатора даст ацетилальдегит. При этом выделится часть законсервированной энергии:



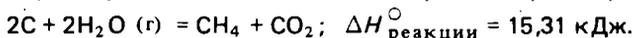
Этот продукт, окисляясь до уксусной кислоты, теряет еще часть энергии:



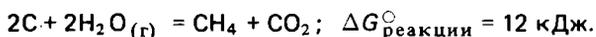
Можно провести дальнейшее разложение этого вещества еще с выделением одной порции энергии. В результате получится углекислый газ и вода.

Для того, чтобы органическое вещество формировалось из составных неорганических компонентов, недостаточно иметь только источник энергии. В соответствии со вторым законом термодинамики необходимо также, что-

бы результирующая свободная энергия реакции имела отрицательный знак, что будет свидетельствовать о самопроизвольности процесса. Для примера проанализируем возможность образования метана из воды и углерода, т.е. из двух неорганических компонентов при стандартных условиях:

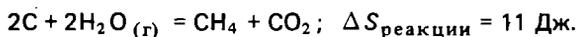


Как видим, получение одного моля метана должно сопровождаться поглощением 15313 джоулей энергии. Можно создать условия, при которых окружающая среда будет иметь более высокую температуру по сравнению с реакционным сосудом. Тогда с самопроизвольным процессом передачи энергии из окружающей среды в систему все будет обстоит благополучно. Однако результирующая энергия Гиббса запрещает протекание реакции в сторону образования метана:



Формально может идти только обратный процесс — разложение метана до углерода и воды. При этом, естественно, будет выделяться в окружающую среду 15313 Дж энергии с каждого моля прореагировавшего метана.

Для выяснения условий, при которых энергия может ассимилироваться исходными веществами, проанализируем особенности изменения энтропии:

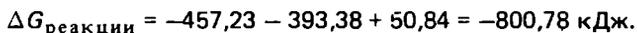


Поскольку продукты реакции имеют большую энтропию, чем исходные компоненты, то тенденция к их устойчивости будет возрастать с повышением температуры.

Если исходить из представлений об идеальном газе, то при протекании указанной реакции окажется, что объем конечных продуктов будет меньше объема начальных продуктов на величину двух молекулярных объемов углерода. Отсюда следует второй вывод, что с повышением давления также должна возрастать устойчивость конечных продуктов.

Таким образом, повышая температуру и давление, можно достигнуть такого состояния, когда результирующее значение энергии Гиббса окажется отрицательным. Тогда исходные продукты — углерод и вода примут энергию и превратятся в метан и углекислоту. В работе Э.Б. Чекалюка [61] использован факт возрастания давления к центру Земли и геотермический градиент. Эти данные позволили рассчитать равновесное количество метана, которое может самопроизвольно образовываться при соответствующих температурах и давлении, согласованных с гравитацией и геотермическим градиентом Земли.

Метан в энергетических условиях поверхности Земли оказывается неустойчивым не только по отношению к углекислому газу, что ясно из проведенного выше анализа, но и по отношению к кислороду:  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ;



Теоретически он должен распадаться на поверхности Земли. По рассчитанному изменению энтальпии очевидно, что при этом выделяется большая энергия. В этих условиях метан и кислород имеют более высокую энергию Гиббса по сравнению с углекислым газом и водой. Можно провести подробный анализ для всех органических веществ и выводы окажутся аналогичными: *все органические вещества в термодинамических условиях поверхности Земли являются неустойчивыми. Все они имеют тенденцию к самопроизвольному распаду с выделением энергии.*

Нельзя сказать, чтобы эта особенность была присуща только органи-

ческим веществам. Аналогичные примеры можно привести и из области минеральных неорганических соединений. Алмаз, например, на поверхности Земли самопроизвольно должен превращаться в графит, поскольку алмаз имеет более высокое значение энергии Гиббса в сравнении с графитом. Как и для распада органических веществ такой переход будет сопровождаться выделением энергии. Реально же никто не замечал, чтобы алмаз превращался в графит. Аналогичная особенность присуща и многим органическим веществам: являясь неустойчивым в термодинамических условиях поверхности Земли, большинство органических веществ самопроизвольно не распадается. Доказательства этого можно найти в геологических отложениях.

Сторонникам широких миграционных способностей нефти может показаться некорректным пример нахождения нефтей, да еще содержащих производные изопрена – фитан ( $C_{20}$ ) и пристан ( $C_{19}$ ) в породах, возраст которых 3 млрд. лет [5, с. 232]. Сторонники миграции нефти могут подозревать неоднородность возраста нефти и вмещающих пород, в результате чего столь длительная сохранность органических веществ будет поставлена под сомнение. Однако, есть геологические факты, однозначно интерпретируемые. В отложениях древнего протерозоя были обнаружены своеобразные планктонные органические образования, названные сфероморфидами. Возраст этого неразложившегося органического вещества исчисляется 3 млрд. лет [56]. Несмотря на почтенный возраст неустойчивое в окружающих термодинамических условиях органическое вещество не разлагается даже при значительном метаморфизме пород.

Еще раз подчеркивая правило стойкости органического вещества, нельзя не отметить существующие исключения: некоторые жизненно важные виды органических соединений все же довольно быстро окисляются. Однако, в большинстве своем органическое вещество оказывается неподатливым к абиогенному изменению и может существовать в неравновесных окружающей среде условиях сколь угодно длительное время. Если бы реакции самопроизвольного распада большинства органогенных органических соединений в действительности реализовались, то не было бы ни одного накопления каустобиолитов. Эта особенность органического вещества, имеющая огромное значение для существования жизни, была четко сформулирована В.И. Вернадским: “Соединения, образующие живое вещество – белки, жиры, углеводы, – остаются неприкосновенными и изменяются лишь крайне медленно, не утрачивая своего строения при условии изолированности от явлений жизни... Знаменитые опыты Л. Пастера непреложным образом доказали устойчивость этих органических тел в стерилизованной среде, между тем, как в нашей обычной среде они являют характерный пример неустойчивости” [8, с. 149].

Вторая, очень важная для геохимии особенность органических веществ вытекает, как логическое следствие изложенного материала: составными частями органического вещества являются неорганические компоненты, главным образом газы. Если разложить живой организм на неорганические составляющие, то окажется, что на 97–98% этими составляющими будут  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $SO_3$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $NO_2$ . На эту особенность также было обращено внимание проницательного ученого-геохимика В.И. Вернадского. Добавим к этому, что распад органических веществ на эти составные компоненты всегда сопровождается выделением энергии.

Факты, свидетельствующие о возможности получения органических веществ из неорганических составляющих абиогенным путем по известным уже законам термодинамики, представлялись достаточно убедительными и,

казалось, дискуссия о выделении органических веществ в особое царство должна была бы себя исчерпать. Однако она не прекратилась и приобрела новый оттенок.

Еще Л. Пастер обратил внимание на то, что для органических веществ, связанных с живыми организмами, характерна дисимметрия — способность вращать плоскость поляризации влево или вправо. Вещества, имеющие одинаковый химический состав, но по-разному вращающие плоскость поляризации, называются энантиомерами. Органические соединения, полученные искусственным путем, не вращают плоскость поляризации, являются рацематами. П. Кюри сформулировал принцип, согласно которому дисимметрия может быть вызвана только дисимметрией. В геологии этот принцип широко используется при дискуссии о происхождении нефти. Многие исследователи в дисимметрии нефтяных компонентов усматривают одно из основных доказательств ее органического происхождения. Окидывая взором еще раз те изменения представлений об особом положении органического вещества, которые происходили по мере накопления новых фактов, этот аргумент нужно признать не особенно надежным. Его правильную оценку с учетом перспектив развития науки сделал известный геохимик-нефтяник А.Ф. Добрянский [20]. Он утверждал, что образующиеся при неорганическом синтезе органических веществ рацематы могут выдвигаться в качестве возражения против неорганического происхождения нефти до тех пор, пока уровень науки не достигнет состояния, при котором будет осуществлен неорганический синтез энантиомеров. Такой синтез принципиально возможен. А.П. Терентьев и Е.И. Клубуновский [55], исследуя образование углеводородов над порошком кварца с наноданным на него металлическим катализатором, показали, что таким образом неактивные материалы можно превращать в оптически активные. В историческом обзоре по этому вопросу авторы анализируют работы, в которых такие процессы разделения рацематов осуществлялись при обычных температурах. Одна из гипотез возникновения жизни на Земле, принадлежащая Дж. Берналу [5], как раз и предполагает образование первичных органических молекул на глинистых минералах. Живой организм составлен из комбинаций сравнительно небольшого набора простых молекул — сахаров, аминокислот и нуклеидов. Объединяясь, эти составленные части образуют сложнейшие полимеры: углеводы, белки, нуклеиновые кислоты и т.п. При полимеризации от составных элементов отделяется гидроксильный и водородный ионы, образуя воду. Этот акт, называемый конденсацией, в разбавленном растворе идет крайне медленно. Реакцию можно существенно ускорить, повысив концентрацию простых молекул. Это, в свою очередь, достигается путем адсорбции простых молекул на горных породах, главным образом глинах. Как указывает Э. Брода [6], из водных растворов в "присутствии монтмориллонита происходит конденсация простых молекул в длинные полипептидные цепи. В присутствии цеолита синтез начинается со свободной аминокислоты и АТФ" [6, с. 51].

При таком синтезе принцип П. Кюри не нарушается: формирование активных веществ происходит под влиянием асимметричной решетки кристаллов. В то же время органические соединения являются оптически активными и образованными неорганическим путем.

**Особенности живого организма.** Поскольку строительным материалом живого организма являются органические соединения, этот организм наследует все особенности органических веществ: на образование его необходимо затратить энергию, и эта энергия способна самопроизвольно перейти в окружающую среду, что будет сопровождаться разложением организма на составные неорганические компоненты. Для подавляющего большинства органических соединений живого организма этот самопроизвольный процесс оказывается заторможенным. Подходя к живому организму, как к набору органических веществ, можно утверждать, что его объективная оценка с физико-химической точки зрения также может быть произведена на основе тех законов, которые управляют перераспределением энергии в природе.

Удивительной особенностью живого организма, отличающей его от мертвого органического вещества, является то, что он не только не разлагается, но с момента возникновения на Земле все время совершенствуется. Причем изменения в организме протекают так, что совершенствование его идет в сторону усиления энергетически неустойчивого состояния по отношению к окружающей среде. В то же время эта неустойчивость имеет

определенные пределы: находясь все время в энергетическом противостоянии окружающей среде, организм изменяется в соответствии с внешними изменениями. В этом случае говорят, что организм приспосабливается, что он достаточно податлив и изменяет свою программу в ответ на изменение среды. Такие изменения отчетливо можно проследить по палеонтологическим данным. В специальной биологической литературе эти изменения отмечаются терминами мутация и естественный отбор. Указанные особенности имеет только живая природа, и они отсутствуют у неживого органического вещества.

Вторую особенность живых организмов, отличающую их от всего остального мира, представляет воспроизводство. Живые организмы воспроизводятся в нарушение термодинамической обстановки окружающей среды. Воспроизводство происходит с репликацией: дети похожи на родителей. Чтобы оттенить различие живых организмов и остального мира, сравним рассматриваемый процесс с ростом кристаллов.

Если кристалл поваренной соли опустить в слабо пересыщенный раствор хлористого натрия, то такой кристалл начнет расти, усваивая компоненты для своего роста из "окружающей среды". Казалось бы, в этом процессе можно видеть аналогию роста и развития живого организма в результате поглощения питательной среды. Расколом кристалл соли на две части, положим в два стакана и зальем маточным рассолом. Со временем можно будет отметить, что обломки тоже начали расти. При этом в каждом обломке восстановится форма граней прежнего кристалла, в результате чего они превратятся в материнские копии. Как и для живых организмов здесь можно отметить воспроизводство с репликацией. Перечисленные черты сходства являются чисто внешними, не имеющими ничего общего с ростом живого организма. Главное, бросающееся в глаза различие состоит в том, что рост кристалла осуществляется в условиях, почти равновесных окружающей среде, которой является маточный раствор. Достаточно чрезвычайно малого пересыщения, чтобы начался рост. Процесс "питания" заключается здесь в переходе компонента из жидкой на твердую фазу, что почти не сопровождается изменением энергии Гиббса. Для того, чтобы такой рост осуществлялся непрерывно, раствор должен все время восстанавливать концентрацию компонента. Это значит, что должно происходить испарение воды, компенсируя тем самым снижение концентрации компонента раствора. Сам процесс испарения — тоже может протекать при небольшом отклонении от равновесия. Для того, чтобы осуществлялось испарение, давление паров воды над раствором должно быть ниже давления насыщенного пара при данной температуре. Иначе не будет происходить самопроизвольный процесс испарения и постоянное поддержание пересыщения компонента. Но тогда и рост кристалла окажется невозможным, поскольку не будет иметь место понижение энергии Гиббса в системе, состоящей из кристалла, насыщенного раствора и газообразной фазы над раствором. Не будет происходить и возрастание энтропии, определяющей рост кристалла. Несмотря на кажущуюся открытость системы, основываясь на предыдущем материале, можно дать термодинамическое описание взаимодействия кристалла с раствором и раствора с окружающей атмосферой. Изолировав раствор от внешней среды (закрыв стакан с раствором крышкой), мы тем самым прекращаем рост кристалла. Этот рост можно продолжить, если вновь открыть крышку.

Для живого организма такие опыты окажутся трагическими. Уже одно то, что живой организм построен из органических веществ, делает его неравновесным окружающей среде. Энергия Гиббса органических веществ, из которых построен живой организм, значительно выше энергии Гиббса

неорганических исходных компонентов, которые его окружают. Разложение органических веществ на эти неорганические компоненты будет сопровождаться увеличением общей энтропии. Следовательно, создание живого организма в тех условиях, в каких он обитает, из исходных неорганических компонентов должно было сопровождаться уменьшением энтропии. Энергетическая неравноценность организма и окружающей среды увеличивается со временем: организм растет и усложняется. Развитие живого организма сопровождается воспроизводством, причем воспроизводством в этих же термодинамически несоответствующих условиях. На протяжении геологического времени, несмотря на неравноценность процесса, организм эволюционирует: появляются новые черты, новые связи и в итоге новые организмы.

Этого нельзя сказать о кристаллах: никакая эволюция не превратит поваренную соль в кварц. Мы говорим, что, закрыв крышкой стакан и остановив процесс испарения растворителя, мы тем самым приостанавливаем рост кристалла, но вновь возобновляем его, как только восстановится возможность испарения растворителя. Система в стакане равновесно устойчивая. Прекратив доступ энергии к живому организму, мы не оставим его в состоянии равновесия с окружающей средой. Прервав то, что называется жизненным процессом, мы превратим организм в груду органического вещества, которое теряет все особенности живого организма и оставляет только те, которые вообще присущи органическому веществу: оно неравновесно окружающей среде и теоретически может самопроизвольно разлагаться с выделением энергии.

Один из факторов успеха жизнедеятельности — непрерывное поступление питательных веществ, которое, как минимум, должно покрывать непрерывные энергетические расходы организма, связанные с его неустойчивостью в окружающей среде.

**Энергетика жизнеобеспечения.** В 1924 г. А.И. Опарин писал: "Подобно тому, как для поддержания работы фабрики необходимо сжигать определенное количество топлива, так и для поддержания непрерывной деятельности организма этот последний должен сжигать, разлагать хотя бы часть усвоенных им веществ" [5, с. 262].

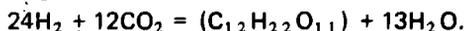
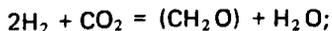
Если отвлечься от функций организма, связанных с воспроизводством, репликацией и самоконструированием, то аналогия процесса, сделанная А.И. Опариным, ближе, чем сравнение жизнедеятельности с ростом кристалла: в процессе сжигания топлива между топкой и окружающей средой все время соблюдается температурная неравновесность. Эта неравновесность прекратится с прекращением подачи топлива. Когда погаснет огонь, следующая порция топлива уже не восстановит процесса: для того, чтобы он восстановился, топку необходимо снова разжечь.

Об особенностях жизнедеятельности в несколько ином плане, но достаточно точно высказался Э. Шрейдигер: "... Живой организм непрерывно увеличивает свою энтропию или, иначе, производит положительную энтропию и таким образом приближается к опасному состоянию максимальной энтропии, представляющему собой смерть. Он сможет избежать этого состояния, то есть оставаться живым только постоянно извлекая из окружающей среды отрицательную энтропию" [62, с. 74].

Итак, вывод очевиден: для своего жизнеобеспечения организм должен усваивать энергию и при определенном ее притоке он сможет поддерживать какое-то время в стационарном состоянии разность энергетического уровня по отношению к окружающей среде. Помимо поддержания такой разности организм должен еще получать "строительный материал" и выполнять над ним работу, связанную с созданием собственной архитектуры и

заменой "устаревших деталей". В соответствии с этим питательные вещества, которые используются организмом по своему назначению, условно можно разделить на два вида. Один служит источником энергии, а другой является строительным материалом. По принципу отбора материала для конструктивных целей организмы делят на три категории: автотрофы, гетеротрофы и паратрофы.

"Автотрофы" в переводе "самостоятельно питающиеся". Эти организмы не используют органическое вещество для конструктивных целей. Среди таких организмов интересна та группа, процесс жизнедеятельности которых начинается и продолжается полностью на основе неорганических компонентов. Источником углерода, преобразуемого в органический остов, у этих организмов является углекислый газ — повсеместно распространенный компонент во всех оболочках Земли. Схему ассимиляции углекислоты можно, например, представить следующим образом:



Сопоставляя значения энтальпии этих реакций, приходим к заключению об их эндотермичности. Следовательно, создание органического вещества будет сопровождаться поглощением энергии. Принимая энергию Гиббса формальдегида (газ), равную 113 кДж, а сахарозы — 1548 кДж, находим, что результирующая энергия Гиббса первой реакции будет равна +44 кДж, а второй +101 кДж. Следовательно, реакции самопроизвольно не пойдут. Как было уже показано, любые органические вещества по сравнению с их простыми неорганическими составляющими на поверхности Земли термодинамически неустойчивы.

Чтобы указанные реакции реализовались слева направо, необходимо выполнение двух условий. Во-первых, необходим источник энергии, который будет расходовать ее на создание органического вещества из неорганических компонентов. Во-вторых, необходим такой набор внешних и внутренних факторов, при котором результирующая энергия Гиббса реакции станет отрицательной. Только эти условия ставят в соответствие реакции с законами термодинамики. У разных автотрофных организмов эти условия реализуются по-разному.

Мы остановимся на зеленых растениях, обладающих, может быть, не самым простым, но зато наиболее важным для всего живого мира способом обеспечения своей жизнедеятельности. Для этих организмов оба указанных выше условия — получение энергии и отрицательное значение энергии Гиббса — совмещаются в использовании одного источника — солнечных лучей. Процесс запасаания солнечной энергии посредством создания и усложнения структуры органического вещества именуется фотосинтезом. Автотрофные фотосинтезирующие организмы повсеместно распространены там, где имеется углекислый газ и куда проникают солнечные лучи. Фотосинтез осуществляется с помощью специфической органеллы, содержащей хлорофилл. Процесс передачи энергии начинается с возбуждения пигментов хлорофилла квантами света. Под действием квантов света хлорофилл активизируется и превращается в соединение с высоким значением энергии Гиббса. Поэтому при реакции, ведущей к образованию органического вещества, результирующая энергия Гиббса становится отрицательной. Еще одна порция энергии усваивается для самого синтеза. В результате протекания реакции хлорофилл снова переходит в прежнее невозбужденное состояние и процесс начинается сначала.

Возбуждение хлорофилла может осуществляться квантами энергии только определенной величины. В то время как для усвоения этот фактор

Таблица 3.9

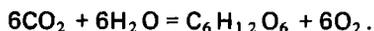
## Распределение энергии в лучах видимого спектра

Цвет	Длина волны, нм	Энергия одного фотона, Дж	Энергия одного эйнштейна, кДж
Фиолетовый	350	$5,675 \cdot 10^{-19}$	341,77
	400	$4,966 \cdot 10^{-19}$	299,05
Синий	450	$4,414 \cdot 10^{-19}$	265,82
	500	$3,973 \cdot 10^{-19}$	239,24
Желто-зеленый	550	$3,611 \cdot 10^{-19}$	217,49
	600	$3,310 \cdot 10^{-19}$	199,37
Оранжевый	650	$3,056 \cdot 10^{-19}$	184,03
Красный	700	$2,833 \cdot 10^{-19}$	170,89

не обязателен. Энергия ниже определенного порога будет недостаточной для возбуждения. Кванты высокой энергии не будут возбуждать хлорофилл аналогично тому, как пуля, движущаяся с большой скоростью, пробивает доску, не вызывая ее колебаний. Величина энергии кванта зависит от частоты колебаний  $\nu$  электромагнитных волн:  $E = h\nu$ . В свою очередь частота обратно пропорциональна длине волны  $\lambda$ :  $\nu = c/\lambda$ , где  $c$  — скорость света в вакууме. Таким образом  $E = hc/\lambda$ ,  $h$  — постоянная Планка, равна  $6,62618 \cdot 10^{-34}$  Дж·с. Скорость света в вакууме составляет  $2,99793 \times 10^8$  м/с. По этим данным можно подсчитать энергию фотона для разных длин волн (табл. 3.9) по формуле  $E = 6,62618 \cdot 10^{-34} \cdot 2,99793 \cdot 10^8/\lambda$ .

Один квант света — фотон способен активировать одну молекулу хлорофилла. Поэтому для активации одного моля хлорофилла необходимо израсходовать  $6,02225 \cdot 10^{23}$  фотонов. Энергия, соответствующая этой величине, названа эйнштейном. Возбуждение хлорофилла осуществляется энергией, приходящейся на красную и ближнюю инфракрасную область. В этой области эйнштейн соответствует примерно 170 кДж. В этом участке спектра Солнце излучает максимальное число квантов. Зеленый цвет растений обусловлен тем, что они отражают лучи, лишенные красной и инфракрасной области спектра. В какой-то степени растениями усваивается энергия синей части спектра [3], и здесь, вероятно, можно ожидать участия еще какого-либо пигмента.

Еще в 1840 г. французом Буссенго тонкими количественными опытами было установлено, что реакция ассимиляции солнечной энергии растениями может быть записана следующим образом:



Как считают сейчас, квантовый расход энергии на запасание одного моля кислорода равен 8. Иными словами для того, чтобы выделился один моль кислорода, необходимо затратить 8 эйнштейнов энергии или 712 кДж. Тогда для записанной реакции КПД = 0,31. Ассимиляция солнечной энергии по отношению ко всему его потоку окажется примерно в десять раз меньше. Наиболее эффективно синтезирующие растения аккумулируют в лучшем случае 3% падающей радиации. Для сравнения: изобретенные человеком кремневые элементы превращают в электрическую энергию 20% солнечной радиации.

Процесс фотосинтеза состоит из более чем 25 стадий. В одну из первых стадий происходит фоторазложение воды возбужденным хлорофиллом.

Газообразный кислород выходит из реакции, а возбужденный водород в темновых стадиях соединяется с углекислым газом и с учетом ферментов образует первичную органическую ячейку. В этом процессе солнечный свет выступает как стимулятор аккумуляции энергии (изменяет знак  $\Delta G$ ) и как ее источник (увеличивает  $\Delta H$ ). Поэтому сложные биологические структуры по существу можно рассматривать как форму консервации энергии природой. Р. Мейер, впервые определивший механический эквивалент теплоты, пожалуй, одним из первых понял это: "Природа поставила себе задачей перехватить на лету притекающий на Землю свет и превратить эту самую подвижную из сил в твердую форму, сложив ее в запас. Для достижения этой цели она покрыла Земную кору организмами, которые в течение своей жизни воспринимают солнечный свет и, используя эту силу, создают постоянно нарастающую сумму химической разности. Эти организмы — растения" [57, с. 83]. Заслуга в доказательстве этого явления принадлежит К.А. Тимирязеву.

Автотрофные фотосинтезирующие организмы обладают наибольшей автономностью питания. В земных условиях им нет надобности достигать свои источники энергии или беспокоиться о недостатке строительного материала. Это обычно малоподвижные или неподвижные организмы, развивающиеся везде, куда проникают солнечные лучи. В океане, особенно вдали от берегов, автотрофы часто представлены безразличноплавающими формами.

Разложение воды — не единственный механизм, с которого начинается цепочка поглощения энергии. Автотрофные фотосинтезирующие тионовые бактерии вместо воды используют сероводород и отщепляют от него водород. Эти организмы распространены там, куда проникает солнечный свет, имеются углекислый газ и сероводород. Вместо кислорода продуктом их жизнедеятельности оказывается элементарная сера. Самостоятельно двигающиеся формы автотрофов в качестве энергетического источника используют уже не солнечную энергию, а органическое вещество. Разлагая это органическое вещество, они компенсируют выделившейся энергией механические потери и кроме того расходуют ее на создание конструктивного материала из неорганических компонентов, идущего на создание собственной биологической архитектуры. У таких организмов процесс формирования нового органического вещества (например глюкозы) идет с высвобождением энергии.

Создание нового органического вещества из  $\text{CO}_2$  протекает параллельно с поглощением энергии, высвобождающейся при реализации первой реакции. Совместно протекающий процесс в своем балансе характеризуется отрицательным значением энергии Гиббса. В этой схеме автотрофные фотосинтезирующие организмы являются первичными и наиболее важными производителями органического вещества. Расположившись на пути между высокой температурой Солнца и низкой температурой земного пространства, они консервируют малую толику этой солнечной энергии и сами служат энергетическим источником всего остального живого мира. Называются эти автотрофы продуцентами. Организмы, которые в качестве энергетического источника вместо солнечных лучей поглощают продуценты, именуются консументами.

Большую группу консументов составляют гетеротрофные организмы. Эти организмы питаются органическим веществом не только для восполнения энергетических потерь, но и используют его в качестве источника углерода. Они строят свой организм из готовых органических звеньев, разлагая полимеры на мономеры и затем формируя из них свои органические соединения. Существование этих организмов во многом определяется

жизнедеятельностью продуцентов, которые служат для них источником питания. Поэтому гетеротрофы обычно более подвижны по сравнению с автотрофами.

Еще меньшей самостоятельностью обладают паратрофы. Они зависимы от внешнего источника в еще большей степени, чем гетеротрофы. Эта зависимость обусловлена тем, что паратрофы не имеют собственного аппарата воспроизводства. Такие организмы могут развиваться только в клетке "хозяина", подчиняя своим целям функциональные группы этой клетки.

Все организмы современного мира стремятся к одной биоэнергетической цели — запасанию энергии. Процессы запасания энергии и перестройка первичных органических компонентов в сложные структуры у всех организмов сопровождаются реакциями восстановления. В этой восстановительной гонке количество электронов оказывается большим, чем необходимо для жизнедеятельности. Часть электронов должна покинуть клетку, при этом организм получает дополнительную энергию. Акт отвода электронов из организма именуется дыханием. Ряд организмов осуществляет этот акт с помощью кислорода, как акцептора электронов. Для существования таких организмов необходима окружающая среда, содержащая свободный кислород. Такая среда именуется аэробной.

В среде, лишенной кислорода, отвод электронов из организма может происходить при помощи других акцепторов. Среда обитания организмов, где дыхание не может быть осуществлено с помощью кислорода, именуется анаэробной. Как видим, аэробные и анаэробные условия и соответственно аэробные и анаэробные организмы разделяются относительно одного лишь акцептора электронов — кислорода, в то время, как в самих анаэробных условиях имеется несколько таких акцепторов. Так, в частности, в анаэробных условиях веществом, принимающим на себя излишние электроны, может явиться углекислый газ. Каждая молекула такого газа, принимая 8 электронов, превращается в метан по реакции  $\text{CO}_2 + 8e + 8\text{H}^+ = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Метан — это такой же продукт дыхания метанообразующих организмов, как углекислый газ у аэробных. Восемь электронов перехватывает также сульфат-ион, превращаясь при этом в сероводород. Некоторые организмы избавляются от излишних электронов с помощью превращения азота в нитриты и т.д.

Еще один акт энергетических перераспределений, аналогичный дыханию, некоторые организмы проводят с помощью процесса, именуемого брожением. Здесь получение энергии организмом и удаление излишних электронов осуществляется восстановлением одной органической молекулы за счет другой. Оба этих органических компонента находятся за пределами организма. В этом смысле указанный процесс отличен от дыхания. Организмы, осуществляющие такой процесс, К. Бойрлен [68] назвал редуцентами. В качестве продуктов брожения появляются разные кислоты, спирты и свободный водород. В свою очередь все они представляют источники питания для другой группы организмов.

**Механизм жизнеобеспечения.** Из элементов, обеспечивающих жизнедеятельность организмов, мы упомянем следующие, важные в геохимическом отношении: хлоропласты, ферменты, коферменты, нуклеиновые кислоты.

1. Аппаратом, преобразующим энергию электромагнитных волн в химическую энергию органического вещества, выступает структурный элемент клетки — хлоропласт. Главным компонентом хлоропласта, выполняющим указанные функции, является хлорофилл. Без преувеличения можно утверждать, что с хлоропласта начались все жизненные процессы на Земле, и истоки жизни нужно искать в источниках возникновения хлоропласта.

2. Ферменты. С помощью этих белковых соединений регулируется скорость реакций, протекающих в организме, и следовательно регулируется получение организмом энергии. Все химические превращения протекают под контролем органических катализаторов — ферментов. Может создаться впечатление, что это излишнее звено: в природе существует достаточное количество веществ, которые, реагируя друг с другом без помощи катализатора, выделяют большое количество энергии. Задача заключалась бы только в подключении к таким реакциям потребителя энергии — живого организма. Времени у эволюции было достаточно, чтобы приспособиться к такому варианту процесса. Тогда живому организму не потребовалось бы тратить собственную энергию и материал для создания ферментов. Тем не менее процесс эволюции не пошел по такому пути. Неуправляемая реакция — неуправляемый приток энергии организму, в результате чего организм может погибнуть от избытка энергии. Поэтому процесс эволюции мог осуществляться только одним из следующих двух путей: либо использовать быстротекущие реакции, выработав у себя вещества, замедляющие их скорость, либо использовать такие реакции, которые способны к самопроизвольному протеканию, но по разным причинам эта самопроизвольность не реализуется. С помощью законов термодинамики мы можем говорить только о самопроизвольном направлении процесса, но не о скорости. Скорость процесса может быть практически нулевой. Природа мудро предпочла именно этот второй путь — путь использования заторможенных реакций. Если бы процесс эволюции прошел по первому пути, то это должно было бы привести к недостатку энергетических ресурсов обусловленному тем, что параллельно с участием организмов, которые должны усваивать энергию, замедляя быстротекущую реакцию, она будет протекать естественным путем, минуя пищевую цепь. В этом смысле организмы окажутся плохими конкурентами спонтанно протекающим реакциям. Продукты питания будут проходить "мимо рта". При использовании второго пути организмами вырабатываются ферменты, которые не просто катализируют реакцию, но и обладают той специфичностью, что катализируют ее так, чтобы скорость протекания не превышала необходимый приток энергии, которую организм может усвоить. Контроль в получении энергии осуществляется тем, что реакция протекает отдельными звеньями, каждое из которых активизируется своим ферментом.

Для геохимии здесь важными оказываются два момента. Во-первых, то, что организмы используют реакции, которые протекают самопроизвольно, т.е. находятся в соответствии с рассчитанным теоретическим направлением, и в этой области термодинамический расчет и работа организма не могут противопоставляться. Во-вторых, для обеспечения жизнедеятельности организмами используются такие реакции, которые без определенного стимулятора либо осуществляются очень медленно, либо полностью заторможены. Это должно накладывать определенные ограничения на чисто термодинамические диаграммы, в основе которых лежит только анализ значений энергии Гиббса и не учитывается реальная скорость реакции. В качестве примера можно привести следующие соображения. В иловой воде морских осадков имеется достаточное количество сульфат-иона и такого органического вещества, которое при взаимодействии с сульфат-ионом теоретически должно приводить к образованию сероводорода. Однако самопроизвольно этот процесс не протекает в силу своей заторможенности. Поэтому результат формального термодинамического анализа реакции, в которой компонентами являются сульфат и сероводород, оказываются бесполезными. Этот процесс, как акт дыхания, осуществляется микроорганизмами с помощью специальных ферментов. Они используют его

теоретическую самопроизвольность, а следовательно и энергию, выделяющуюся в результате этого.

Даже при большом избытке кислорода в кислой среде окисление ферриона до ферри-иона сильно заторможено. Не случайно поэтому железобактерии работают в кислой среде. Диапазон их существования находится в пределах pH 1—4,8 [65]. В нейтральных условиях, где самопроизвольный процесс окисления ферри-иона в ферри-ион осуществляется быстро, эти бактерии не встречаются [21]. Это не исключает, конечно, того, что в нейтральных условиях не откладывается железо или марганец при участии бактерий. Однако, здесь он действительно происходит при участии, а не с помощью микроорганизмов. В нейтральных условиях могут встречаться бактерии, на поверхности которых в результате жизнедеятельности будет накапливаться окислитель, что приведет к локальной фиксации четырехвалентного марганца или трехвалентного железа. Энергия этого процесса организмами не используется.

3. Коферменты. Эта группа соединений принимает на себя энергию, которая выделяется при ферментативном катализе, хранит эту энергию и переносит различными частям организма. Важными коферментами являются аденозинтрифосфат (АТФ) и гуанозинтрифосфат (ГТФ), которые генерируются в специальных органеллах — митохондриях. Указанные соединения, превращаясь в дифосфаты или монофосфаты, теряют энергию так называемых макроэргических связей:  $\text{АТФ} + \text{H}_2\text{O} = \text{АДФ} + \text{HPO}_4^{-2}$ ;  $\Delta G = -10,4$  кДж. Результирующая энергия Гиббса свидетельствует о самопроизвольности процесса. При поглощении энергии организмом происходит ее запасание посредством образования АТФ и АДФ. Группа P—O—P по энергиям занимает промежуточное положение между Si—O—Si и S—O—S. Вероятно в процессе эволюции Природа пробовала возможность использования кремневых и серных соединений вместо фосфорных для переноса энергии. В этом процессе, протекающем внутри организма, используются быстротекущие реакции, центральным событием которых является активирование и расход энергии. Этот расход связан со всякими жизненными потребностями и в частности с уже знакомым процессом дегидратационной конденсации в водной среде малых молекул, на сшивание из них больших молекулярных структур. Об этом процессе мы говорили ранее, как о предполагаемой первичной конденсации на глинистых минералах, что могло привести к родоначальным анизотропным органическим соединениям.

Хотя любое органическое вещество — это по существу законсервированная энергия, АТФ представляет собой кладовую энергии самого органического вещества. Правда, это кладовая особого типа. Период жизни АТФ весьма мал: доли секунды. Его расход сопровождается быстрым воспроизводством. Человек массой в 70 кг за день производит около 75 кг АТФ [6]. Количество формирующегося АТФ зависит от условий питания. Это, в частности, было прослежено на автотрофной *Th. thiooxidans*, которая использует для своего жизнеобеспечения энергию, выделяющуюся при окислении серы кислородом — реакции, в нейтральных условиях протекающей весьма медленно без вмешательства микроорганизмов. К.Г. Фоглер и В.В. Умбрейт (1942 г.) и В.В. Умбрейт (1954 г.) показали, что в отсутствие углекислоты — поставщика углерода для автотрофных бактерий — окисление серы *Th. thiooxidans* приводит к одновременному понижению минерального фосфата внутри клетки. При этом в клетке образуется АТФ пропорционально количеству окисленной серы. При снабжении среды углекислотой количество АТФ в организме уменьшается в связи с его интенсивным расходом на преобразование углекислоты в органические молекулы.

4. Нуклеиновые кислоты. Соединения, посредством которых осуществляется хранение и перенос наследственной информации. Это, в частности, ДНК — дезоксирибонуклеиновая кислота, ответственная за хранение генетической информации и РНК — рибонуклеиновая кислота, с помощью которой происходит перенос и последующее восстановление закодированной ранее информации. Синтез белка под управлением ДНК осуществляется в рибосомах — универсальных оргanelлах, которые присущи даже простейшим организмам. Только паразитические организмы — вирусные нуклеиновые кислоты — не имеют собственного рибосомного аппарата и в качестве фабрики воспроизводства используют рибосомный аппарат той клетки, в которую они внедряются. Многие исследователи считают, что простота строения вирусов связана не с тем, что это самые древние организмы, а обусловлена их последующей приспособляемостью к паразитированию.

“Даже самые низшие из ныне живущих одноклеточных организмов — микробы и ультрамикробы, бактерии, одноклеточные “водоросли” и примитивные одноклеточные организмы, относимые к типу Protozoa, имеют, во всяком случае, не менее длинную родословную, чем самые высшие организмы, включая человека. Любая современная бактерия есть продукт эволюционного развития на протяжении многих сотен миллионов лет. Если эти существа и остались на стадии одноклеточного организма, то это еще не значит, что они не испытывали никакого прогресса с древнейших архейских времен до наших дней” [17].

**Организмы и физико-химические особенности среды.** Даже такой схематический анализ процессов жизнедеятельности позволяет оценить геохимический вклад живых организмов в создание физико-химической обстановки минералообразования.

Солнечная энергия ассимилируется неорганическими веществами, главным образом молекулами газа, в результате создается новое образование — органическое вещество. Это, по большей части, твердое соединение представляет собой форму консервации ряда геохимически важнейших неорганических компонентов с одновременной консервацией солнечной энергии. Словосочетание “законсервированная солнечная энергия” имеет близкий к контексту смысл: образующееся органическое соединение по большей части инертно. Самопроизвольность его распада хотя и возможна, но заторможена. Благодаря этому процессу в определенных участках поверхности Земли, главным образом там, куда проникает солнечный свет, накапливаются чуждые окружающей термодинамической обстановке соединения. Геохимический эффект, создаваемый этим организующимся живым веществом, определяется автотрофными фотосинтезирующими организмами, длиной и особенностью трофической цепочки. Так как эти факторы изменялись на протяжении жизни Земли, изменялся и геохимический эффект. Интенсивное формирование органического вещества может приводить к отклонению от равновесного состояния компонентов окружающей среды. Так, интенсивное развитие фито- и зоопланктона создает неравновесное содержание кислорода и углекислого газа в морской воде. Сезонно изменяются в воде бассейна содержания кальция, фосфора, азота, кремния. Образование раковинных скелетов из карбоната кальция или кремния может происходить в воде, ненасыщенной этими элементами.

“Биологический (физиологический) процесс... творит в осадконакоплении нечто новое, стоящее в противоречии с физико-химическим характером морской воды. Выражаясь так, мы далеки от каких-либо виталистических идей, а хотим лишь сказать, что физиологический акт, в силу край-

ней сложности образующих его физико-химических процессов, способен в условиях данной физико-химической среды произвести такую работу и дать такой конечный результат, какие не могут быть осуществлены обычными чисто гидрохимическими процессами, протекающими в воде" [53, с. 72].

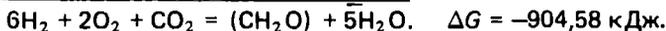
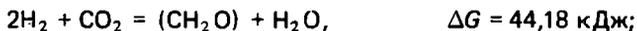
Это важное утверждение, принадлежащее Н.М. Страхову, необходимо оценить с позиций следующего вопроса: а насколько велики будут отклонения, создаваемые формирующимся органическим веществом, по сравнению с теми физико-химическими условиями, которые установились бы в его отсутствие? С позиций изложенного выше материала обстановку не с максимальной возможной энтропией может осуществиться при непрерывном внешнем подтоке энергии. За такую обстановку все время необходимо нести энергетические затраты. Если организмы имеют кремневый скелет и образуют в среде, ненасыщенной кремневой кислотой, то помимо обычных жизненных энергетических расходов для них прибавляются расходы на непрерывное удержание в твердой фазе  $\text{SiO}_2$  по отношению к ненасыщенному раствору. Причем, чем больше будет недосыщение, тем большим будет расход энергии. Сейчас нет данных, чтобы сказать, насколько велик может быть аналогичный расход энергии и как далеко от равновесных условий отклонится содержание того или иного элемента в среде. Но этих данных никогда и не будет, если исследователи станут на пробивающие сейчас себе дорогу представления, согласно которым литологу-геохимику нет смысла заниматься термодинамическими моделями, поскольку живые организмы накладывают такой отпечаток на седиментогенез, который полностью перечеркивает верность таких моделей.

Формирующееся в фотической зоне океана (зоне, куда проникает солнечный свет) органическое вещество, проходя длинную трофическую (пищевую) цепочку, почти полностью минерализуется, демонстрируя этим эффективность борьбы за энергию и ее рациональное использование. Сейчас, при нынешней развитой пищевой цепочке, согласно Зобеллу, минерализации подвергается более 99% продукции органического вещества и только менее 1% превращается в составную часть морских отложений. На дно поступает обычно большое количество отмершего органического вещества, но здесь оно подвергается дальнейшему распаду: в борьбу за энергию включаются главным образом микроорганизмы. В результате этого в иле создается соответствующая физико-химическая обстановка, специфика которой заключается, во-первых, в соответствующем газовом режиме, отличном от газового режима атмосферы и воды водоема; во-вторых, в изменении кислотности среды ила, где протекает минералообразование, по сравнению с водоемом, и в-третьих, в специфических окислительно-восстановительных условиях.

Особенности газового состава, pH и Eh иловой среды минералообразования во многом будут зависеть от особенностей поступающего органического вещества и проживающего сообщества микроорганизмов: по каким процессам направлено брожение, какие элементы используются для дыхания и т.д. Насколько важны особенности сообщества микроорганизмов, видно из следующего примера.

Образующийся в результате брожения водород при микробильных процессах может поглощаться целой серией микроорганизмов, поскольку является превосходным энергетическим аккумулятором, разряжающимся при вступлении в реакцию. Если брожение протекает в аэробных условиях, то образовавшимся водородом пользуются водородные бактерии, обеспечивая себя энергией, выделяющейся при реакции водорода с кислородом (аэробное дыхание). Катализируя такую реакцию (при низких температу-

рах она самостоятельно практически не протекает), водородные бактерии осуществляют два процесса



Второй процесс этой схемы, связанный непосредственно с образованием органического вещества, не может протекать самопроизвольно. Однако сопряженное проведение двух реакций позволяет осуществить такой синтез. Первый из этих процессов — чистый акт дыхания. Он был открыт Лебедевым в 1910 г. и позже назван “холостым окислением”.

Аэробное дыхание, как отмечает Б. Дж. Мехалас [79], самый выгодный в энергетическом отношении процесс. Но если изъятие кислорода из морской воды будет превышать его поступление, наступит кислородное истощение и произойдет смена организмов. На смену аэробным придут такие, которые будут использовать другой элемент в качестве акцептора электронов. Так, в частности, за образовавшийся в результате брожения водород будут вести борьбу метанообразующие и сульфатредуцирующие микроорганизмы.

“Конкурентами метанообразующих бактерий являются сульфатвосстанавливающие, которые также используют водород. Поэтому данные процессы взаимоисключающие: образование метана приурочено преимущественно к пресным водам, образование сероводорода к соленым, хотя конечно и те и другие организмы встречаются в пресных и соленых водоемах” [21, с. 133].

Переходя от частных случаев к общим, можно сказать, что какой бы биологический процесс на дне не шел, его результатом будет, как обычно пишут, “соответствующая физико-химическая обстановка”, на фоне которой протекает аутигенное минералообразование. Параметры этой обстановки можно оценить, используя термодинамический метод, но достоверность такой оценки во многом зависит от правильного разграничения реакций, которые создают среду, от реакций которые создают минерал.

## Глава 3

### ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И ГЕОХИМИЧЕСКАЯ РОЛЬ СУЛЬФИДОВ ЖЕЛЕЗА

Поверхность морского дна и осадки, расположенные ниже этой поверхности — наиболее интересный объект для геологов, поскольку подавляющее большинство пород, образующих сушу — осадочные породы. Правильная оценка физико-химических особенностей, сопровождающих жизнь этих осадков, позволит избежать многих ошибок и недоразумений при прогнозе и поисках полезных ископаемых. Такая оценка необходима также для палеогеографических и палеоэкологических реконструкций. Поэтому полное описание такого объекта, как осадочная порода, будет заключаться не только в установлении границ древнего бассейна, характера его изоляции, гранулометрических особенностей осадков, возможных глубин отложения, но должно включать также физико-химические особенности процессов, протекающих в осадках. К сожалению, выработка геохимических представлений, основанных на изучении аутигенных минералов, не всегда идет по правильному руслу. Важный этап исследований — петро-

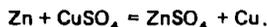
графический анализ, — часто не дополняется физико-химической моделью. Сами же физико-химические модели разрабатываются независимо от минералогических данных. В результате оказывается, что даже для условий, где минералообразование, как говорится, осуществляется прямо на глазах, нет единой точки зрения об этом процессе; геологические суждения входят в противоречие с законами физической химии, а физико-химические построения не соответствуют геологическим фактам. В качестве примера мы проанализируем образование минералов железа, которые обычно используются как индикаторы окислительно-восстановительных обстановок былых эпох осадкообразования. Эта их роль была освещена нами в работе [51]. Здесь мы кратко рассмотрим вопрос в другом аспекте.

**Окислительно-восстановительный потенциал.** Назовем окислением удаление электрона из частицы, а восстановлением — его присоединение. Например, в процессе, который можно представить схемой  $S^{-2} - 2e = S$  сульфид-ион окисляется до элементарной серы, поскольку он отдает два электрона. В другом процессе



ферри-ион восстанавливается до ферро-иона, поскольку он получает электрон. Главным условием отнесения реакций к окислительно-восстановительным является перенос электронов с одних частиц на другие. Свободные электроны не могут накапливаться в системе. Поэтому, если частица окисляется, то одновременно другая, присутствующая здесь, должна восстанавливаться. Из таких двух частиц та, которая отдает электроны, именуемая восстановителем по отношению к той, которая эти электроны получает.

Например. Обмен электронов между цинком и медью в растворе их сульфатов можно представить следующим образом



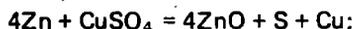
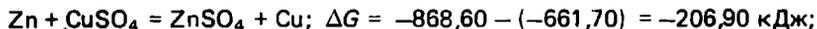
В результирующей сопряженной реакции знак равенства указывает на сохранение стехиометричности и на сопряженность по электронам. Если не использовать возможности анализа, предоставляемого термодинамикой, то по такой записи реакции ничего нельзя сказать о ее направлении. По этой записи с равным успехом можно утверждать, что медь окисляется ионами цинка и что цинк окисляется ионами меди. Можно увеличить число вариантов такой неопределенности и записать реакцию, где участвуют те же химические элементы, но уже в других формах:



Запись (3.15) предполагает, что в окислительно-восстановительном процессе принимают участие не только цинк и медь, но и сульфат-ион. Здесь также ничего нельзя сказать о действительном направлении реакции. Что происходит на самом деле, показывают расчет и опыт. Причем с помощью расчета дается информация о направлении любой реакции, даже той, которая не происходит на самом деле. Опыт позволяет предусмотреть реальные конечные продукты.

У нас нет никаких оснований смотреть на сопряженные окислительно-восстановительные реакции иначе, чем с позиций тех следствий, которые вытекают из законов термодинамики. Здесь так же, как и во всех явлениях природы, направление самопроизвольного процесса определяется знаком изменения энтропии изолированной системы. В изобарно-изотермических условиях реакция должна реализоваться в том направлении, в котором происходит уменьшение энергии Гиббса закрытой системы.

Проанализируем с точки зрения высказанных соображений две записанные ранее реакции



Согласно первой записи халькоцианит  $\text{CuSO}_4$  в присутствии металлического цинка должен самопроизвольно превращаться в цинкозит  $\text{ZnSO}_4$ . Вторая реакция формально также будет самопроизвольно протекать слева направо. Определив направление процесса, мы ничего не можем сказать о том, какая из этих реакций осуществляется реально. В первой части работы, где анализировались законы термодинамики, специально подчеркивалось, что ни один из этих законов не представляет никакой информации о скорости процесса. Поэтому предпринятый анализ реакции не может быть расширен за пределы прогноза их направленности.

Нужно избежать иллюзии, возникающей при сопоставлении энергий Гиббса. Может показаться, что поскольку результирующая энергия Гиббса у первой реакции имеет более высокое значение, чем у второй, то эта, вторая, должна протекать охотнее. На практике первая реакция осуществляется легко и быстро, а вторая вообще не идет. Этот показательный пример призван иллюстрировать то, что опираясь на законы термодинамики, нельзя делать выводы, выходящие за пределы ее постулатов. А ни один из постулатов не касается скорости процесса. Уравнения феноменологической термодинамики, число которых можно в несколько раз увеличить, выводятся не для того, чтобы выйти за ограничения, накладываемые ее законами, а с той целью, чтобы с помощью математических операций, ограниченных несколькими постулатами, выявить такую связь между признаками системы, которую можно было бы легко понять или осуществить в экспериментах. Математические уравнения, используемые для анализа окислительно-восстановительных явлений, тоже преследуют эти же цели. Поэтому у реакции с возможной, но не реализуемой самопроизвольностью, процессы окисления—восстановления протекать не будут. Реальное перемещение электронов окажется возможным только у реальных реакций. Если такую реакцию проводить обратимо в изобарно-изотермических условиях, то, как было показано ранее, величина  $\Delta G$  реакции отразит максимальную полезную работу, которую сможет выполнить система. В окислительно-восстановительных реакциях полезная работа сравнима с энергией электрического тока, возникающего в результате перемещения электронов от одного сорта частиц на другой. Такой ток можно создать, осуществив передачу электронов через проводник. Но для этого необходимо выполнение следующих условий.

1. Сопряженная реакция должна быть разобщена так, чтобы частицы, отдающие электроны, не соприкасались с частицами, их принимающими.

2. В каждой из частей раствора в любое время должна соблюдаться электронейтральность.

Рассмотрим возможность выполнения этих условий на примере элемента, изображенного на рис. 3.4. Сосуд на рисунке разделен на две половины пористой перегородкой. В левую часть этого сосуда залит раствор сульфата цинка и помещен электрод из металлического цинка, а в правую — раствор сульфата меди, в который погружен медный электрод. Если медный и цинковый электроды соединить посредством проводника тока, то по этому проводнику начнут перемещаться электроны в соответствии с реакцией:



В сравнении с ранее рассмотренной реакцией здесь исключен сульфат-ион, поскольку в отличие от (3.15) он не принимает участия в непосредственном процессе окисления—восстановления. Легко понять, что значение результирующей свободной энергии, определяющее направление процесса, от этого не изменится. Весь процесс условно можно разбить на 4 этапа.

1. В левой части от металлического цинкового электрода отрывается катион цинка, оставляя на электроде два электрона.

2. Эти электроны по проводнику переносятся на медный электрод.

3. Ион меди, соприкасаясь с медным электродом, забирает эти два электрона и откладывается здесь же в виде атома меди.

В результате этого процесса в левой и правой части нарушилась электро-нейтральность раствора: левая часть благодаря появлению лишнего катиона

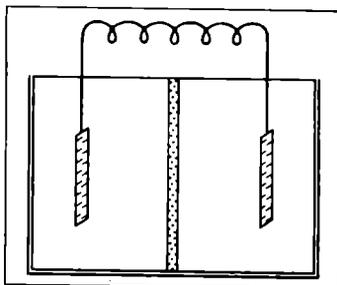


Рис. 3.4. Гальванический элемент

цинка, приобрела положительный заряд, а правая, в связи с переходом иона меди в металлическое состояние, стала заряженной отрицательно, имея некомпенсированный избыток сульфат-ионов. Для завершения цикла должен пройти еще один процесс:

4. Лишний сульфат-ион проходит через пористую перегородку из правой половины сосуда в левую.

Конечно, все этапы происходят одновременно, и последовательное их перечисление сделано для того, чтобы показать, каким образом соблюдаются два указанных условия, необходимых для передачи электронов через внешний проводник тока при электрохимической реакции. Передача электронов осуществляется самопроизвольно в связи с тем, что процесс идет с уменьшением энергии Гиббса. По приросту веса медного электрода можно определить, какое количество электронов на нем разрядилось.

Электрон — материальный носитель наименьшего отрицательного электрического заряда, который может отдать или принять частица. Такая, внешне привлекательная формулировка, не точна и не определяющая, поскольку неизвестно, что такое заряд. Заряд легче всего отождествлять со свойством. При усвоении такого определения нужно преодолеть психологические затруднения, возникающие в связи с тем, что свойствам обычно присуща качественная, а не количественная мера. Тем не менее свойство, именуемое зарядом, близко к привычному нам понятию, именуемому массой. Количество зарядов, которыми обладают те или иные тела, рассчитывают по силе взаимодействия между ними. Силу взаимодействия, как известно, можно измерить. В СИ единицей зарядов служит кулон. За кулон принят такой заряд, который отталкивается от заряда той же величины, и того же знака, помещенного на расстоянии 1 м, силой в 1 ньютон. Для нас важна другая особенность кулона. Кулон представляет собой такое количество электричества, которое необходимо для восстановления  $329,255 \cdot 10^{-6}$  г меди из его сернистого раствора. По указанному весу меди можно определить заряд и количество электронов, из которых складывается кулон. Один моль любого вещества состоит из  $6,02296 \cdot 10^{23}$  атомов. На образование одного моля меди из его двухвалентных катионов должно быть израсходовано  $6,02296 \cdot 10^{23} \times 2 = 12,04592 \cdot 10^{23}$  минимально возможных зарядов. А так как кулоном электричества осаждается  $329,255 \cdot 10^{-6}$  г меди, то это составит  $5,1814 \cdot 10^6$  моля. Из этих данных легко найти, что один кулон формируется электронами численностью в  $6,2414 \cdot 10^{18}$ .

Рассмотрим еще один пример. Восстановление ферри-иона в ферро-ион можно представить схемой (3.14). Один ферри-ион, превращаясь в ферро-ион, приобретает

электрон, а для превращения одного моля ферри-ионов необходимо  $6,02296 \cdot 10^{23}$  электронов. Так как каждый кулон состоит из  $6,2414 \cdot 10^8$  электронов, то для получения одного моля ферро-ионов необходимо внести в систему

$$\frac{6,02296 \cdot 10^{23}}{6,2414 \cdot 10^8} = 96500$$

кулонов отрицательного электричества.

Это количество кулонов именуется числом Фарадея ( $F$ ). Очевидно, число Фарадея содержит количество электронов, равное числу Авогадро. Оно изменяет валентность одного моля на единицу.

Передача энергии происходит движущимися зарядами. Энергия, выделяющаяся в результате движения электрона по проводнику при осуществлении реакции (3.16), пойдет на его разогревание, и поэтому может быть измерена с помощью калориметра. Здесь единица измерения энергии названа вольт (V). Число вольт представляет собой количество энергии в джоулях, которое выделяется одним кулоном электричества и может быть использовано для производства полезной работы. Очевидно вольт можно сопоставить с удельной энергией:

$$\text{Вольт} = \text{Джоуль/Кулон}. \quad (3.17)$$

Количество джоулей, стоящее в числителе (3.17), — это та энергия, которая может быть использована для максимальной полезной работы, если реакция проводится обратимо. Число кулонов, необходимое для изменения валентности на единицу одного моля вещества, равно числу Фарадея. Поэтому энергия, приходящаяся на выполнение максимальной полезной работы по отношению к одному молю, согласовывается с числом кулонов следующим образом:

$$V = W_{\max}/Fn, \quad (3.18)$$

где  $n$  — число обмениваемых электронов,  $V$  — количество вольт энергии в джоулях, приходящееся на один кулон и называемое напряжением. Проведем дальнейший разбор и выясним, почему эта удельная энергия носит название напряжения. Для этого рассмотрим механическую аналогию, изображенную на рис. 3.5.

В цилиндр, разделенный пористой перегородкой, залита вода. Объем воды ограничен запирающими поршнями  $A$  и  $B$ , которые двигаются без трения. Положив груз  $M$  на устройство, приводящее в движение поршень  $A$ , мы тем самым заставляем продавливаться воду через пористую перегородку. Вследствие этого придет в движение поршень  $B$ . Нагрузку, передаваемую поршню  $B$ , можно уравновесить грузом  $m$ . В таком положении продавливание воды через пористую перегородку будет рассматриваться как процесс, протекающий в условиях механического равновесия. Подведем энергетический баланс этого процесса.

Поршень  $A$ , воспринимая нагрузку  $M$ , которой соответствует давление  $P_1$ , производит работу, продавливая воду через пористую перегородку. Эту работу можно оценить по объему продавленной воды  $V$ . Таким образом,  $W_1 = P_1 \Delta V = P_1 (0 - V) = -P_1 V$ . Над поршнем  $B$  под влиянием поступающей воды будет произведена работа, оцениваемая изменением положения груза  $m$ , создающим давление  $P_2$ . Эта работа  $W_2 = P_2 \Delta V = P_2 (V - 0) = P_2 V$ . Энергия, которая была израсходована на погашение сопротивления пористой перегородки (и которую можно измерить калориметрически) в соответствии с законом сохранения определится алгебраической суммой этих работ  $W_1 + W_2 = (P_2 - P_1) V$ . Определим энергию, передаваемую пористой перегородке при продавливании через нее единицы объема воды:  $(W_1 + W_2)/V = P_2 - P_1$ . Удельная энергия, оказывается, определяется разностью давлений, которые испытывают разные стороны перегородки. От этой аналогии уже легко перейти к понятию напряжения. Энергия, эквивалентная работе и выделяемая одним кулоном электричества, тоже должна определяться разностью уровней. Эта разность интенсивных величин создает определенный напор, который и именуется напряжением. Сами интенсивные величины названы потенциалами. Потенциал обозначается символом  $\varphi$ . Нельзя определить абсолютный потенциал. Но их разность, как ясно из сказанного, может быть оценена работой, произведенной каждым кулоном проходящего по проводнику электрического тока.

Теперь необходимо уточнить ряд важных деталей, раскрывающих взаимосвязь  $\Delta G$  с передачей электронов в электрохимической реакции. Для самопроизвольного процесса, например, для реакции  $Zn + Cu^{+2} \rightarrow Zn^{+2} + Cu$ , энергия Гиббса должна быть меньше нуля. Как уже было показано (1.52), численно равная ей величина работы имеет противоположный знак. На модели с продавливанием воды через перегородку мы видим, что положительной работе  $W$  соответствует отрицательная разность

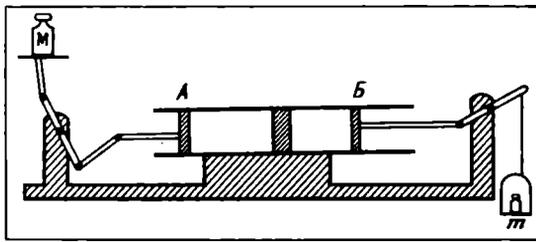
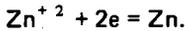
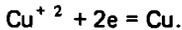


Рис. 3.5. Демонстрация удельной энергии

давлений  $(P_2 - P_1)$  поскольку  $P_2 < P_1$ . Увяжем с этой схемой разность потенциалов электрохимической ячейки. Так как при осуществлении реакции (3.16) электроны самопроизвольно движутся со стороны цинкового электрода, его можно рассматривать как аналог более высокого давления. Цинковый электрод с более высоким "давлением" электронов назван отрицательным электродом. Потенциал цинкового электрода  $\varphi_{Zn^{+2}/Zn}$  будет соответствовать полуреакции

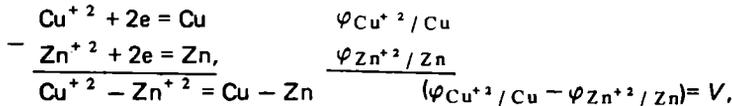


Медный положительный электрод обладает более низким "давлением" электронов. Его потенциал  $\varphi_{Cu^{+2}/Cu}$  определяется полуреакцией



По аналогии с механической схемой на рис. 3.5 можно рассчитать положительную работу электрического тока по разности потенциалов  $\varphi_{Cu^{+2}/Cu} - \varphi_{Zn^{+2}/Zn}$ .

На практике это выглядит следующим образом



где  $V$  — работа, приходящаяся на один кулон, именуемая напряжением.

В результирующей разности можно переставить члены так, чтобы они имели только положительные знаки. Для этого цинк нужно вынести влево от знака равенства, а ион цинка — вправо. Тогда



Этой электрохимической реакции соответствует разность потенциалов  $\varphi_{Cu^{+2}/Cu} - \varphi_{Zn^{+2}/Zn}$ .

В свою очередь этой положительной разности потенциалов отвечает отрицательное значение свободной энергии. Таким образом  $(\varphi_{Cu^{+2}/Cu} - \varphi_{Zn^{+2}/Zn}) = V \sim (-\Delta G/Fn)$ . В полученном выражении поставлен знак соответствия. Знака равенства поставить нельзя до тех пор, пока не доказано, что данная работа максимальная.

Посмотрим, как осуществляется переход от разности потенциалов к максимальной работе. Направление реакции (3.16) можно определить путем анализа поведения химических потенциалов. Для иона цинка

$$\mu_{Zn^{+2}} = \mu_{Zn^{+2}}^{\circ} + RT \ln a_{Zn^{+2}}.$$

Металлический цинк не образует раствор в воде и для него  $\mu_{Zn} = \Delta G_{Zn}^{\circ}$ . Аналогичным образом решается вопрос о химических потенциалах иона меди и металлической меди. Равновесие наступит тогда, когда сумма

химических потенциалов конечных продуктов будет равна сумме химических потенциалов исходных веществ. Но в условиях равновесия никакой ток не пойдет: мы имеем самопроизвольный и, следовательно, неравновесный процесс. Для него запишем следующее выражение

$$\Delta \mu = [(1/2 Z_{\text{H}^+}^{\circ} + \Delta G_{\text{Cu}^{\circ}}^{\circ}) - (\mu_{\text{Cu}^{\circ}}^{\circ} + \Delta G_{\text{Zn}^{\circ}}^{\circ})] + RT \ln a_{\text{Zn}^{\circ}} / a_{\text{Cu}^{\circ}}.$$

Величина  $\Delta \mu$  — это свободная энергия при превращении одного моля исходных веществ в продукты реакции. Очевидно, что это  $\Delta G$  реакции. Выражение в скобках — разность стандартных свободных энергий продуктов реакции и исходных веществ. Поэтому полученное выражение можно записать в следующем общем виде

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln (\text{продукты реакции/исходные вещества}). \quad (3.19)$$

Уравнение (3.19) именуется уравнением изотермы Вант-Гоффа. Для условий равновесия  $\Delta G = 0$ . При  $\Delta G < 0$  электроны от цинкового электрода будут самопроизвольно двигаться к медному электроду. Проводник, по которому движутся электроны, можно разомкнуть. К концам подключить источник тока так, чтобы движение электронов этого источника было направлено противоположно току гальванического элемента. При этом противоток подбирается таким, при котором самопроизвольный процесс реакции (3.16) прекращается. Следовательно, в этих неравновесных условиях чистой реакции (3.16) условиях  $\Delta G = 0$ . Создаются обратимые условия, где  $\Delta G$  отражает максимальную полезную работу. Компенсирующее напряжение подключенного к гальваническому элементу источника тока можно измерить. Эта величина напряжения, соответствующая искусственно созданным условиям равновесия исследуемой реакции, именуется электродвижущей силой и обозначается символом  $E$ . Таким образом, только электродвижущая сила сопоставима с тем напряжением, которое отвечает максимальной полезной работе, производимой одним кулоном электричества. Теперь можно записать точное выражение  $E = -\Delta G/Fn$ .

Согласуем это с уравнением Вант-Гоффа

$$E = E^{\circ} - (RT/Fn) \ln (\text{продукты реакции/исходные вещества}).$$

Не располагая значениями энергии Гиббса, для каждой исследуемой реакции каждый раз нужно строить гальванический элемент, на котором определять электродвижущую силу. Способ, исключаящий эти громоздкие операции, заключается в следующем. Каждая частица, имеющая возможность отдавать или принимать электроны, сравнивается с реакцией  $\text{H}^+ + e = 1/2 \text{H}_2$ . Электрод, в основе которого лежит такая реакция, называется водородным электродом. А для того, чтобы сравнение всегда было произведено с электродом, потенциал которого имеет постоянную величину, указанная реакция протекает в условиях, при которых  $P_{\text{H}_2} = 1$  атм., а  $\text{H}^+ = 1$  моль/дм<sup>3</sup>. Электрод, где выдерживаются соответствующие условия, именуется стандартным водородным электродом. Он представляет собой платиновую проволоку, погруженную в раствор кислоты, pH которой равен 1. Через этот раствор пропускается газообразный водород под давлением 1 атм. Исследуемая реакция протекает на другом электроде.

Для примера найдем разность потенциалов между стандартным водородным электродом и системой ферри-ферро

$$\begin{array}{l} \text{Fe}^{+3} + e = \text{Fe}^{+2} \\ \text{H}^+ + e = 1/2 \text{H}_2 \\ \hline \text{Fe}^{+3} - \text{H}^+ = \text{Fe}^{+2} - 1/2 \text{H}_2 \end{array} \quad \begin{array}{l} \varphi_{\text{Fe}^{+3} / \text{Fe}^{+2}} \\ \varphi_{\text{H}^+ / \text{H}_2} \\ \hline (\varphi_{\text{Fe}^{+3} / \text{Fe}^{+2}} - \varphi_{\text{H}^+ / \text{H}_2}) \end{array}$$

От исследуемой полуреакции вычитается полуреакция стандартного электрода. Следующий этап: переставляем символы так, чтобы получилось стехиометрическое уравнение реакции:  $1/2\text{H}_2 + \text{Fe}^{+3} = \text{Fe}^{+2} + \text{H}^+$ . Ему отвечает разность потенциалов  $\varphi_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}} - \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}$ . Если эта разность измерена в условиях равновесия, то мы имеем дело с электродвижущей силой. Поскольку электродвижущая сила определена по отношению стандартного водородного электрода, она часто обозначается символом  $E_h$  и называется окислительно-восстановительным потенциалом.

Снова используем уравнение Вант-Гоффа для этих условий

$$-\Delta G/Fn = -\Delta G^\circ/Fn - (RT/Fn) \ln(\text{продукты реакции/исходные}$$

вещества);

$$E_h = E^\circ - (RT/Fn) \ln(a_{\text{Fe}^{+2}} a_{\text{H}^+} / a_{\text{Fe}^{+3}} P_{\text{H}_2}^{1/2}).$$

Так как  $a_{\text{H}^+} = 1$  моль/дм<sup>3</sup>,  $P_{\text{H}_2} = 1$  атм и  $n = 1$ , то  $E_h = E^\circ + (RT/F) \times \ln(a_{\text{Fe}^{+3}}/a_{\text{Fe}^{+2}})$ .

Обобщая этот пример для любых окислительно-восстановительных реакций можно записать

$$E_h = E^\circ + (RT/Fn) \ln(\text{окисл.форма/восст.форма}).$$

Полученное уравнение именуется уравнением Нернста. Величина

$$E^\circ = -\Delta G^\circ/Fn, \quad (3.20)$$

названа **стандартным окислительно-восстановительным потенциалом**. Как видим, название не отражает точного смысла: это не потенциал, а разность потенциалов. И не просто разность потенциалов, а электродвижущая сила элемента, представляющего собой закрытую систему, у которой  $a_{\text{окисл.ф}} = a_{\text{восст.ф}}$ ,  $P_{\text{H}_2} = 1$  атм и  $a_{\text{H}^+} = 1$  моль/дм<sup>3</sup>.

Теперь для исследования какой-нибудь окислительно-восстановительной реакции достаточно сопоставить две полуреакции, рассчитанные по отношению к водородному электроду. В этом случае образуется разность. Водородный электрод автоматически исключается, а остается основная реакция, которая снова образует закрытую систему, и для которой определяется электродвижущая сила. Жаль, что некоторые химики, которые пишут для геологов, не понимают этого. Так, в работе [9] авторы подвергают сомнению целесообразность использования  $E_h$  для геохимических построений исходя из следующего: классический вывод уравнения Нернста основывается на том, что система закрыта и в ней протекают только обратимые процессы, а при замере  $E_h$  на морских осадках, как считают авторы, ни одно из этих условий не выполняется.

Чтобы не происходило путаницы в знаках при сопоставлении окислительно-восстановительных реакций, принять следующие, вспомогательные правила. От исследуемой полуреакции всегда отнимается полуреакция, протекающая на стандартном водородном электроде. Таким образом, мы всегда имеем дело с разностью потенциалов  $\varphi_{\text{исслед}} - \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}$ .

Самопроизвольному процессу ( $\Delta G < 0$ ) отвечает положительное значение этой разности. В свою очередь, это значит, что  $\varphi_{\text{исслед}}$  — положительный электрод, принимающий электроны из внешней цепи, а  $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}$  — отрицательный электрод, отдающий электроны во внешнюю цепь. Положительный знак  $E_h = \varphi_{\text{исслед}} - \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}$  говорит о том, что элементы исследуемой полуреакции восстанавливаются при присоединении к водородному электроду. Аналогичное правило распространяется и на стандартные окислительно-восстановительные потенциалы. Например, величина  $E^\circ$  для полуреакции  $\text{Fe}^{+2} + 2e = \text{Fe}$  равна  $-0,44$  В; что свидетельствует

о следующем: железный электрод, опущенный в раствор, содержащий 1 моль/дм<sup>3</sup> ферро-ионов будет окисляться при присоединении к стандартному водородному электроду.

**Границы устойчивости воды.** Воспользуемся этими несложными правилами для определения границ, в которых могут осуществляться интересные литолога реакции. Осадочные породы так или иначе своим образованием связаны с водой. Поэтому возможности формирования осадочных пород ограничены условиями, в которых существует жидкая вода. Вода же может распадаться на ионы, в определенных условиях принимающих или отдающих электроны. Отдавая или принимая электроны, вода расходуется на образование кислорода или водорода. Области, в которых такие реакции происходят, можно описать соответствующими окислительно-восстановительными уравнениями. Но для этого необходимо вначале обнаружить сами реакции.

Диссоциируя, вода распадается на два иона  $H^+$  и  $OH^-$ . Первый из этих ионов, принимая электрон, превращается в газообразный водород. Процесс восстановления воды сводится, таким образом, к полуреакции  $H^+ + e = 1/2 H_2$ .

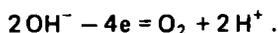
Для определения стандартного окислительно-восстановительного потенциала, который в данном случае именуется стандартным электродным потенциалом, нужно воспользоваться зависимостью (3.20). Очевидно, что  $E^\circ = 0$ . Это не удивительно, поскольку потенциал измеряется относительно водородного электрода, а записанная реакция представляет ни что иное, как реакцию водородного электрода. Общий вид уравнения Нернста для процесса восстановления воды будет следующий  $E_h = (RT/F) \times \ln (a_{H^+} / P_{H_2}^{1/2})$ .

Поскольку  $R = 8,313 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ ,  $T = 298,15 \text{ К}$ ,  $F = 96500 \text{ кулонов}$  и  $\ln = 2,3026 \lg$ , то  $E_h = 0,059 \lg (a_{H^+} / P_{H_2}^{1/2})$ . Произведем замену, используя то, что  $\lg a_{H^+} = -pH$ .

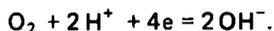
Тогда

$$E_h = -0,059 pH - 0,029 \lg P_{H_2}. \quad (3.21)$$

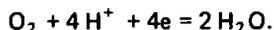
Реакция разложения воды противоположного характера связана с окислением — удалением электронов. Схематически она будет выглядеть так



Но формальная правильная запись, необходимая для расчета  $E^\circ$ , предусматривает то, что с левой стороны должны находиться окисленные формы. Тогда



Решение задачи останется тем же, если в правую и левую части добавить по два  $H^+$ -иона. После этого получим



Уже известным путем рассчитываем для этой полуреакции уравнение:

$$E_h = 1,230 - 0,059 pH + 0,015 \lg P_{O_2}. \quad (3.22)$$

Обе реакции разложения воды, вообще говоря, требуют в качестве  $pH$  подставить значение, равное 7, поскольку для воды  $a_{H^+} a_{OH^-} = 10^{-14}$  и следовательно  $a_{H^+} = a_{OH^-} = 10^{-7}$ . Однако, если в воде присутствует кислота, то  $pH$  раствора ниже 7. В этом случае разложение воды все равно связано с превращением  $H^+ \rightarrow 1/2 H_2$ . В любой кислотно-щелочной области расход и приобретение электронов будет связано либо с гидроксид-

Рис. 3.6. Граница устойчивости жидкой воды

лом, либо с гидроксонием. Поэтому полученные уравнения надо распространять на всю шкалу кислотно-щелочных условий.

Теперь необходимо разобраться с последними членами уравнений (3.21) и (3.22). Для этого воспользуемся аналогией с давлением паров воды. При температуре 25° С над чистой водой давление ее паров равно 0,031 атм. Подогревание воды приводит к повышению давлений паров, но вода будет вести себя как гомогенная фаза до тех пор, пока ее температура не достигнет 100° С. При этой температуре давление паров воды становится равным внешнему давлению и она бурно вскипает. Перенесем эту картину на описываемый здесь окислительно-восстановительный процесс. Пока парциальное давление кислорода или водорода меньше 1 атм, вода останется гомогенной. Но когда будут заданы такие потенциалы, где давление этих газов окажется равным внешнему давлению, вода начнет бурно разлагаться. Учитывая это, можно дать два уравнения, определяющих нижний и верхний уровни устойчивости воды.

$$E_h = -0,059 \text{ рН}; \quad E_h = 1,23 - 0,059 \text{ рН}.$$

Этими линиями ограничивается область существования жидкой воды при  $P = 1$  атм. (рис. 3.6). Все природные процессы, интересующие литолога, находятся в пределах этой области.

Два подхода к выяснению области существования сульфидов железа. Значения стандартных энергий Гиббса, используемые в этом разделе, заимствованы из работы [38]. В качестве твердой фазы трехвалентного железа используем гетит, который, как свидетельствуют расчеты, должен быть наиболее устойчивым в зоне современного осадкообразования [15]. Запишем полуреакцию распада гетита с восстановлением ферри-иона

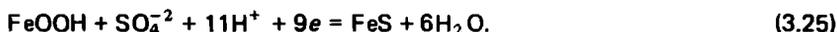


Механизм появления сульфидного иона в среде описать сложнее. Сера имеет несколько степеней окисления, продукты которых обнаруживаются в природных условиях. Поэтому можно выбрать несколько различных полуреакций. В современной океанической воде основными устойчивыми продуктами являются сульфат-ион и сероводород.

Исходя из этого, определим полуреакцию, связывающую эти компоненты

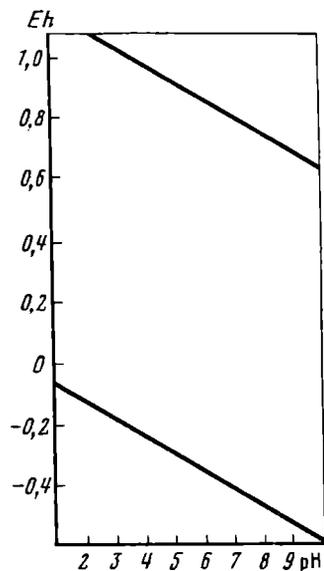


Объединив обе полуреакции, получим



Известным уже из предыдущего раздела приемом для этой реакции рассчитывается уравнение Нернста

$$E_h = 0,321 + 0,007 \lg a_{\text{SO}_4^{-2}} - 0,072 \text{ рН}. \quad (3.26)$$

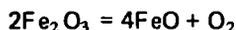


Содержание сульфат-иона в морской воде оценивается величиной 0,028 моль/кг. Как нам уже известно, точные коэффициенты активности этого иона при ионной силе морской воды определить не удастся. Но исходя из тех предположений, которые анализировались в главе, посвященной морской воде, можно принять, что этот коэффициент находится в пределах 0,2–0,3. Тогда произведение  $0,007 \lg a_{\text{SO}_4^{2-}}$  будет ограничено значениями  $(-0,016) - (-0,015)$ , что, конечно, не скажется на результатах анализа с применением (3.26). Не скажется на результатах также замена гемита на гематит, что обсуждалось уже в гл. 1. Учитывая активность иона сульфата, вместо (3.26) запишем

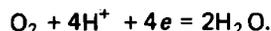
$$Eh = 0,0305 - 0,073 \text{ рН}. \quad (3.27)$$

Эта, ставшая традиционной и в геохимии литогенеза, граница парагенезиса гемит–сульфид железа (пирит), обосновывается следующим образом: под влиянием микробиологических процессов в иле происходит интенсивное поглощение кислорода, приводящее к его исчезновению; "после чего начинается редукция окислов  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Mn}^{+4}$  и других, а потом и  $\text{SO}_4^{2-}$ . Среда из окислительной превращается в восстановительную, ее Eh понижается" [54, с. 388].

Усматривая первопричину всего в прогрессивном исчезновении свободного кислорода, можно сделать внешне верное, но по сути ошибочное заключение. Ошибка становится очевидной после оценки того парциального давления кислорода, которое должно быть создано в среде для перевода окиси в закись. Реакция



характеризуется стандартной свободной энергией  $\Delta G^\circ = -501,83$  кДж. Отсюда следует, что  $P_{\text{O}_2} = 6 \cdot 10^{-78}$  атм. Для понимания того, что означает эта величина, запишем реакцию разложения воды с выделением кислорода



Расчет показывает, что для такой реакции

$$Eh = 1,229 - 0,059 \text{ рН} + 0,015 \lg P_{\text{O}_2}.$$

После подстановки полученного значения  $P_{\text{O}_2}$  приходим к зависимости

$$Eh = -0,07 - 0,059 \text{ рН}.$$

Разложение воды с выделением водорода задается уравнением

$$Eh = -0,059 \text{ рН} - 0,029 \lg P_{\text{H}_2}.$$

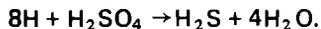
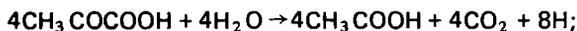
Из сопоставления этих уравнений должно быть ясно, что переход (гемита) (гематита) в вюстит приурочен к нижней границе устойчивости воды — такой области восстановления, которая не встречается в природных средах, с которыми имеет дело литолог. Отсюда вывод, что схема, в которой степень восстановления определяется по количеству кислорода в молекуле соединения, неверна.

Поскольку сероводород в илах бассейна явление не столь уж редкое, то можно предположить, что восстановление сульфат-ионов должно наступать не после восстановления ферри-ионов, а идти параллельно с ним.

В предыдущей главе было показано, что органическое вещество в подавляющей своей массе инертно. Но используя его как энергетический консерв, живые организмы генерируют в окружающую среду такие неорганические продукты диссимиляции, которые являются хорошими восста-

новителями. Этих соединений не так уж много, и можно быть уверенным, что такие доноры электронов, как метан, аммиак или азот не могут конкурировать с сероводородом, появляющимся в результате дыхания сульфатредуцирующих бактерий.

Редукция сульфата факультативными анаэробами начинается при  $E_h = -0,08$ . Г.А. Заварзин [21] дает следующий схематический путь этого процесса, включающий и брожение:



Каждая из этих стадий имеет отрицательное значение свободной энергии и следовательно, теоретически могла бы протекать самопроизвольно. Но даже последняя стадия — анаэробное дыхание в микробиологическом процессе — не осуществляется таким путем. Ее первая фаза — восстановление сульфата в сульфит — сопряжена с затратой энергии, поставляемой АТФ на активацию. Дальнейшее восстановление сопровождается уменьшением энергии Гиббса. Это значит, что часть энергии самопроизвольного процесса может быть использована на выполнение полезной работы. Эта часть энергии перекрывает все произведенные микроорганизмами затраты. Таким образом, в целом процесс появления сероводорода идет не вопреки термодинамике, а в полном соответствии с ней, хотя никакого отношения к трехвалентному железу не имеет. Этот процесс описан в работе [51], но неверно интерпретирован в работе [18].

Появление в среде сероводорода создает тот источник электронов, который переводит железо из трехвалентного состояния в двухвалентное. Там, где нет сульфатредукции, роль доноров электронов выполняют другие неорганические компоненты. Исчезновение кислорода ниже определенного уровня — это уже следствие пути, пример которого рассмотрен, а не его причина.

Тогда анализируемые реакции необходимо было бы представить следующим образом.

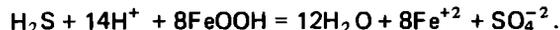
1. Ниже определенного предела содержания кислорода в воде, когда исчезает опасность кислородного отравления факультативно-анаэробных организмов, начинает образовываться сероводород, проходя биологический цикл сульфатредукции по схеме с использованием электронов окисляющегося органического вещества



2. Электроны сероводорода расходуются на восстановление трехвалентного железа:



Результирующая реакция отражает сопряженный процесс



3. Для образования моносulfида железа необходим дополнительный приток сероводорода в количестве одного моля на один моль ферро-иона. Согласно это с проведенной реакцией, находим



Направление реакции определяется тремя переменными компонентами: содержанием растворенного сероводорода, количеством сульфатного иона и значением pH среды. Эти компоненты связаны между собой кон-

стантой диссоциации, определение которой, как должно быть уже известно, осуществляется по значениям стандартных энергий Гиббса.

$$a_{\text{SO}_4^{2-}} a_{\text{H}^+}^2 / a_{\text{H}_2\text{S}} = 10^{23,680}.$$

Откуда  $\lg a_{\text{H}_2\text{S}} = -2,631 - 0,222 \text{pH} + 0,111 \lg a_{\text{SO}_4^{2-}}$ .

Активность сероводорода, необходимая для поддержания равновесия реакции гетит—сульфид железа, сама связана с окислительно-восстановительным потенциалом среды, значение которого должно определяться реакцией (3.24) :

$$Eh = 0,302 - 0,0738 \text{pH} + 0,0074 \lg a_{\text{SO}_4^{2-}} - 0,0074 \lg a_{\text{H}_2\text{S}}.$$

Подставляя в это уравнение, полученное из равновесных условий, содержание  $a_{\text{H}_2\text{S}}$ , приходим к зависимости (3.26) .

Исправление логической ошибки, связанной с преувеличением функции кислорода, не изменило конечного результата, но позволило расширить поиски действительных реакций. А это само по себе важно, поскольку открывает путь к выявлению других вариантов появления сульфидного иона в среде при неполном восстановлении ферри-иона. Но прежде, чем пробовать какие-либо варианты, необходимо вначале выяснить, насколько согласуется парагенетическая линия, задаваемая уравнением (3.27) с реальными окислительно-восстановительными условиями современных осадков. Это сравнение показывает, что вычисленная линия находится, по крайней мере, милливольт на 200 ниже реального перехода (рис. 3.7, линия 1) .

Достаточно ли этого аргумента для ревизии реакции, которой соответствует уравнение (2.27) ? Отнюдь нет. С химической точки зрения формальное решение сделано безупречно. Наши же реальные представления об окислительно-восстановительных и кислотно-щелочных условиях образования сульфидов железа не являются безукоризненными. Связано это со следующими обстоятельствами. Во-первых, у нас нет достаточно надежных критериев перевода концентрации сульфат-иона в активность. Поэтому линия, задаваемая уравнением (3.27) , не отвечает точному аналогу морской воды. Во-вторых, при реальных замерах окислительно-восстановительного потенциала остается неизвестной та часть, которая относится к диффузионному потенциалу. Наконец, мы точно не знаем, что понимается под измеренным значением pH. Таким образом, проверить точность соответствия диаграмм современному распределению минералов не представляется возможным. Р.М. Гаррелс, вводя такие диаграммы в геологическую практику, как раз и указывал на то, что они могут дать лишь приближенное, а не точное соответствие. Этот физико-химический тупик может быть ликвидирован добавлением к анализу известных геологических фактов.

Используем реакцию (3.24) и соответствующее ей уравнение (3.27) для построения диаграммы полей устойчивости минералов марганца. Нанесем полученную диаграмму на диаграмму полей устойчивости железа. Тогда область существования алабандина — сульфида марганца — наложится на область существования сульфида железа. Имея дело с диаграммой, на которую нанесен предполагаемый парагенезис твердых фаз, мы избегаем неопределенностей, мешающих точному контролю окислительно-восстановительных условий. Реально в геологической обстановке на фоне пирита и других сульфидов железа обнаруживается только родохрозит, а появление алабандина в осадочных породах, не подвергшихся гидротермальной деятельности, вообще исключено. Такая несогласованность теоретического и реаль-

Рис. 3.7. Варианты парагенезиса гетит—сульфид железа.

Линии парагенезиса рассчитаны по уравнениям — 1 — (3.27); 2 — (3.30); 3 — (3.31). Пунктиром обозначена область рН морских условий

ного парагенезиса минералов железа и марганца уже давно обратила на себя внимание. Ее пытаются объяснить тем, что на диаграммах полей существования минералов, построенных в координатах Eh—pH, якобы не учитывается растворимость самих минералов [14]. Это объяснение с точки зрения физической химии не может быть приемлемо. Растворимость соединения определяется произведением растворимости ионов. Используя стандартные значения свободных энергий, для реакции  $Fe^{+2} + S^{-2} = FeS$  можно вычислить  $\Delta G^{\circ} = -84,77$  кДж, откуда

$$a_{Fe^{+2}} a_{S^{-2}} = 10^{-14,85}.$$

Активность железа и связь ее с Eh можно определить из реакции (3.23):

$$Eh = 0,775 - 0,177 pH - 0,059 \lg a_{Fe^{+2}}.$$

Для обнаружения связи между окислительно-восстановительным потенциалом и активностью сульфидного иона, воспользуемся реакцией

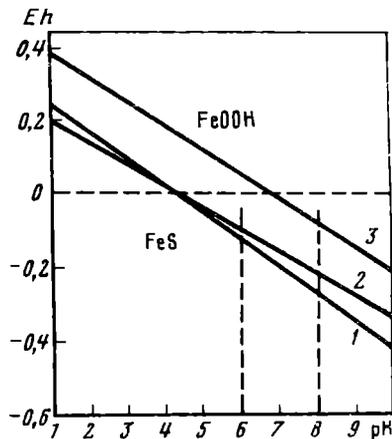


Для этой реакции

$$Eh = 0,154 - 0,059 pH - 0,007 \lg (a_{SO_4^{-2}} / a_{S^{-2}}). \quad (3.28)$$

Воспользовавшись значением произведения активности, связью между Eh и  $a_{Fe^{+2}}$ , Eh и  $a_{S^{-2}}$ , и решив эту систему относительно Eh снова, приходим к уравнению (3.26). Как видим, это уравнение учитывает растворимость соединений, и причины расхождения реальных и расчетных условий необходимо искать не в растворимости. Очевидно одни и те же реакции, взятые в качестве исходных, всегда приведут к одному и тому же результату, не зависящему от пути, через который нужно было провести процессы. Это отражение того факта, что различие между конечным и начальным состояниями системы не зависит от промежуточных этапов: приращение термодинамических параметров и функций состояния не сохраняет памяти о пройденном пути. Поэтому поиски возможностей сближения теоретической диаграммы с реальным состоянием должны осуществляться в направлении новых или неучтенных химических реакций, приводящих к другому конечному состоянию. Несогласованность реального парагенезиса и расчетного была определена и по отношению соединений марганца, и по отношению соединений железа. Оба эти парагенезиса рассчитывались с использованием одной и той же реакции (3.24). Реальность протекания реакции (3.24) в илах, поэтому, в первую очередь должна быть подвергнута сомнению.

Полезно вспомнить, что значения табличных стандартных энергий Гиббса компонентов позволяют вычислить только теоретический окисли-

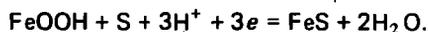


тельно-восстановительный потенциал. Не все теоретические реакции протекают в действительности. Как мы уже говорили, реакция (3.15) практически не осуществима, хотя по расчету сопровождается значительным снижением энергии Гиббса: весьма трудно создать условия, разрушающие сульфат-ион. Еще в конце прошлого века Леблан заметил, что напряжение, при котором на электроде начинает выделяться газ, так называемое напряжение разложения — составляет около 1,67 вольт и не зависит от участвующей в растворе кислоты. Независимость напряжения разложения от характера аниона, говорит о том, что ионы типа  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  и другие очень прочны. Они не участвуют непосредственно в окислительно-восстановительном процессе. Для разрыва связей между кислородом и центральной частью аниона необходим катализатор. Ферменты, которые вырабатывают микроорганизмы, как раз и являются такими катализаторами. Процесс восстановления сульфата, осуществляемый микроорганизмами, протекает в соответствии с их жизненными потребностями с помощью ферментативного катализа. Идет этот процесс за счет энергии органического вещества, которая и используется для регулируемого восстановления.

Сульфид-ион и сероводород, появившиеся в среде в результате микробиологического процесса, нельзя связать реакцией (3.24), поскольку такая реакция многостадийна, со стадиями в разной степени кинетически заторможенными. Поэтому и опыты не подтверждают зависимость между  $E_h$ ,  $\text{S}^{-2}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , которая должна была бы существовать согласно уравнению (3.28). Зависимость исчезает уже при переходе сульфита в сульфат [23]. Не подтверждают уравнение (3.28) и результаты замеров и анализов минеральных вод [22]. Если построить ячейку, аналогичную той, которая изображена на рис. 3.4, в одну половину которой налить сероводородный раствор, а в другую поместить соли сульфата, то по проводнику, соединяющему эти ячейки, ток проходить не будет. Практически процесс восстановления сульфат-иона сероводородом ограничен весьма узкой областью — крепкой серной кислотой. Опытным путем установлено [22, 36], что зависимость между окислительно-восстановительным потенциалом и содержанием сульфид-иона отражается реакцией



Этот процесс вместе с (3.23) даст полуреакцию



Уравнение Нернста для этой реакции позволяет сразу найти равновесную линию:

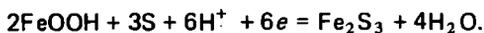
$$E_h = 0,255 - 0,059 \text{ рН}. \quad (3.30)$$

Эта линия нанесена на рис. 3.7 под вторым номером. Анализ линий 1 и 2 показывает, что переход от реакции (3.24) к (3.29) внес мало изменений. Необходимы какие-то дополнительные факторы.

**Валентность железа в сульфидах.** Схема, которая анализировалась в предыдущем разделе, отнесена к моносульфиду  $\text{FeS}$ . Хорошо окристаллизованные разновидности сульфидов в осадочных породах обычно встречаются в виде пирита —  $\text{FeS}_2$ . Но экспериментально вначале высаживаются разновидности сульфидов, которые в отличие от пирита разлагаются в соляной кислоте и только после длительной экспозиции преобразуются в бисульфид. Поэтому нет смысла использовать пирит в расчетах, как парагенный гетиту минерал. Что же касается высаживающихся вначале разновидностей сульфида, то о них известно очень мало. Это землистые образования черного цвета, часто магнитные, химический состав которых большей частью остается неясным.

Еще в 1826 г. Я. Берцелиус посредством нагревания гематита в атмосфере сероводорода получил сульфид с мольным отношением железа к сере 2:3. В 1907 г. Стокс установил, что подобное трехсернистое железо является химическим индивидом, а не смесью различных соединений. Казалось бы, это дает основания сульфиду приписать уравнение  $Fe_2S_3$ , куда, естественно, железо входит в трехвалентном состоянии. Позже Файгль (1927 г.) подтвердил наблюдения Стокса, но показал, что железо здесь ведет себя так, как будто бы находится в двухвалентном состоянии. Вся дальнейшая история исследования этого соединения, превосходно описанная С.В. Липиным [37], насыщена спорами о возможной валентности железа. В 1957 г., после опубликованных Леппом [76] данных, к этой дискуссии присоединились геологи. В осадочных породах был найден сульфид железа со шпинелевой структурой и составом  $Fe_3S_4$ , вокруг валентности железа в котором тоже велись споры. Обсуждение результатов этих споров могло бы представлять интерес для знакомства с оригинальными методами исследований и доказательств, но не продвинуло бы по пути решения проблемы: определить валентность железа в таких сульфидах прямым химическим методом невозможно. В 1971 г. были проведены, по мнению автора, решающие эксперименты по этому вопросу Вайганом и Ридо [84]. Этими исследователями изучался мессбауэровский спектр  $Fe_3S_4$  при разных температурах. При температуре 1,4 К ими были замечены отчетливые пики трехвалентного железа, которые при более высоких температурах размывались. Неудачи предыдущих проверок этим методом объясняются тем, что при более высоких температурах скорость релаксации электронов между двух- и трехвалентными ионами превышает  $10^{-8}$  с — предел чувствительности прибора. Для сравнения, в магнетите, кислородном аналоге  $Fe_3S_4$ , двух- и трехвалентное железо становится различимым при температуре ниже 120 К ( $-153^\circ\text{C}$ ).

Автором [51] в свое время были сделаны предположения, что крайним числом ряда, в который входит сульфид  $Fe_3S_4$ , является трехсернистое железо —  $Fe_2S_3$ . Преобразование гетита в этот сульфид с учетом обратимой реакции окисления сероводорода до серы может быть изображено схемой



Уравнение Нернста этой реакции:

$$Eh = 0,373 - 0,059 \text{ рН}. \quad (3.31)$$

Сравнивая это уравнение с (3.30) получаем, что граница парагенезиса сульфид—гетит должна быть перемещена в окисленную область на 118 мВ, что близко уже к реальным замерам Eh.

Трехсернистое железо никто в осадках не находил. Это и не удивительно. Трудность его выделения состоит в следующем: при высушивании происходит реакция удаления сероводорода  $Fe_2S_3 + 3H_2O = Fe_2O_3 + 3H_2S$ .

К изложенным выше материалам необходимо относиться не более как к схеме. Вполне возможно, что могут быть найдены иные решения. Но какие бы они ни были, один вывод не может быть подвергнут сомнению: сульфиды железа не являются индикаторами сильно восстановительной среды. Они лишь свидетельствуют о том, что в илах шел процесс сульфат-редукции. Кроме того, для морских осадков исключается образование сидерита. Только комплексное применение геологии и химии может привести к такому определенному результату.

## СУЛЬФАТ КАЛЬЦИЯ В ЭВАПОРИТОВЫХ ТОЛЩАХ

**Проблема эвапоритовых отложений.** Современные солеродные бассейны, казалось бы, нельзя расценивать иначе, как лаборатории, моделирующие принципиальные схемы солеобразовательных процессов. Большое разнообразие этих бассейнов: Кара-Богаз-гол; Сиваш, различные континентальные соляные озера, разбросанные в Крыму, Прикавказье, Средней Азии, на юге Сибири позволяет выявить нюансы естественной кристаллизации и подобрать схему для расшифровки условий формирования любой эвапоритовой пачки. Вместе с тем, при изучении этих толщ исследователи сталкиваются с рядом фактов, заставляющих отнести древние солеродные водоемы к разряду весьма загадочных.

Можно определенно говорить, что какая-то связь древних соленосных толщ с морем существовала: они не только перекрываются и подстилаются нормальными морскими отложениями, но иногда и перемежаются с ними. В то же время древние эвапоритовые бассейны поражают своими гигантскими размерами. Наиболее крупный из современных солеродных водоемов Кара-Богаз-гол до своего сокращения имел площадь 18 тыс.км<sup>2</sup>. Кембрийские эвапоритовые бассейны Ирано-Пакистанского района и Сибирской платформы достигали размеров 1,5–2 млн.км<sup>2</sup> [64]. Такие водоемы по самой своей сути нельзя отнести к мелководным лагунам, аналогичным современным солеродным бассейнам. Ранее было показано, что для больших глубоких бассейнов трудно подобрать условия испарения, приводящие к засолению на любом этапе развития Земли. Но даже если игнорировать возможные метеорологические предпосылки и допустить интенсивное испарение, которое будет стимулировать отложение солей, то и тогда окажется, что состав и строение соленосных толщ не объяснимы схемой испарения огромных масс морской воды [30].

А.Л. Яншин [64], подводя итоги современных знаний о древних солеродных бассейнах, отмечает следующее:

1. Палеогеографические особенности солеродных бассейнов не ясны.
2. Нет четких представлений об их глубинах.
3. Постепенно исчезает уверенность в том, что все солеродные бассейны обязательно характеризуют регрессивный тектонический этап. Во всяком случае имеются факты (не суждения! — М.С.), свидетельствующие об обратном.
4. Разрезы большинства детально изученных месторождений солей не совпадают ни с одной из предложенных схем испарения морской воды, как равновесной, так и метастабильной, включающей солнечный путь испарения.

Неясности начинаются с самого начала — с момента выпадения сульфата кальция. Этот сульфат представлен несколькими соединениями. Растворимость в воде каждой модификации дана в табл. 3.10.

Из данных, приведенных в таблице, следует, что при низких температурах устойчивой фазой является гипс —  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , а при высоких —  $\gamma = \text{CaSO}_4$  (ангидрит). В связи с неустойчивостью промежуточных фаз изучение их растворимости сопряжено со значительными трудностями. В упомянутой табл. 3.10 приведены данные о растворимости, полученные кинетическим методом, разработанным А.Б. Здановским, поскольку изотермический метод в этих случаях приводит к менее точным результатам. В естественных условиях разнообразие сульфатов ограничено двумя разновидностями: гипсом и ангидритом. Эти минералы слагают огромные толщи, представленные иногда чередующимися слоями. Располагая

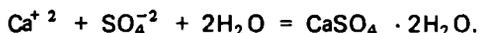
Таблица 3.10

Растворимость различных модификаций сульфата кальция в воде при различных температурах [28]

Модификация	Растворимость (мас.%) при температуре $t^{\circ}\text{C}$				
	0	25	50	75	100
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,176	0,208	0,207	0,195	0,167
$\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	0,986	0,694	0,456	0,290	0,200
$\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	1,060	0,762	0,494	0,306	0,208
$\alpha$ -обезвоженный полугидрат	1,130	0,826	0,510	0,312	0,216
$\beta$ -обезвоженный полугидрат	1,240	0,875	0,530	0,325	0,223
$\alpha$ -растворимый ангидрит	0,870	0,625	0,422	0,274	0,120
$\beta$ -растворимый	0,880	0,646	0,438	0,282	0,196
$\gamma = \text{CaSO}_4$	0,430	0,278	0,182	0,114	0,066

значениями стандартных свободных энергий, энтальпией и энтропией каждой из минералогических разновидностей, можно легко и просто разграничить их области устойчивости. Многочисленные варианты таких диаграмм, накопленные на сегодняшний день, показывают противоречивость этих решений и в итоге свидетельствуют о том, что представление о физико-химических условиях отложения ангидрита в прошлых солеродных бассейнах до сих пор остается неясным. Сложность применения термодинамики в данном случае имеет свои особенности, отличные от тех, с которыми мы познакомились при анализе сульфидов железа.

**Поведение гипса и ангидрита в дистиллированной воде.** Рассмотрим обычный путь расчета, позволяющий оценить растворимость каждой из форм сульфата кальция или произведение растворимости. Произведение растворимости гипса можно определить исходя из следующего процесса



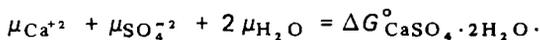
Ионы кальция и сульфатные ионы находятся в растворе. Поэтому их термодинамические характеристики целесообразно выразить посредством химических потенциалов. Так как вода тоже компонент раствора, то и ее активность выражается через химический потенциал. Иное дело — твердый сульфат кальция. Это однородное соединение, не осложненное никакими растворяющимися или растворенными компонентами. Если можно применять к твердому чистому химическому соединению понятие химического потенциала, то только условно. В частности, в данном случае это просто энергия Гиббса одного моля чистого сульфата кальция, которая в изобарно-изотермических условиях не изменяется.

Запишем набор связей активностей с соответствующими химическими потенциалами. Каждое из уравнений химического потенциала относится к открытой системе.

$$\mu_{\text{Ca}^{+2}} = \mu_{\text{Ca}^{+2}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{Ca}^{+2}}; \quad \mu_{\text{H}_2\text{O}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{H}_2\text{O}};$$

$$\mu_{\text{SO}_4^{-2}} = \mu_{\text{SO}_4^{-2}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{SO}_4^{-2}}; \quad \mu_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \Delta G_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}^{\circ}.$$

Для минимума свободной энергии закрытой системы необходимо удовлетворение следующего выражения



После подстановки сюда значений соответствующих химических потенциалов, по обычной уже схеме рассчитывается произведение растворимости

$$PP_r = a_{Ca^{+2}} a_{SO_4^{-2}} a_{H_2O}^2 = \exp(-\Delta G_p^\circ/RT),$$

где  $\Delta G_p^\circ = \Delta G^\circ_{CaSO_4 \cdot 2H_2O} - (\Delta G^\circ_{Ca^{+2}} + \Delta G^\circ_{SO_4^{-2}} + 2\Delta G^\circ_{H_2O})$ .

Аналогичное решение осуществляется для нахождения произведения растворимости ангидрита. Пользуясь уравнением Дебая—Гюккеля (2.87) или (2.88) и справочными данными, приведенными, например в [11], можно найти коэффициенты активности каждого иона и определить растворимость соответствующего сульфата по формуле  $S = \sqrt{PP_r/\gamma_{Ca^{+2}}\gamma_{SO_4^{-2}}}$ .

Для анализа условий, при которых ангидрит сменяет гипс, нет необходимости доводить задачу до определения растворимости каждого соединения. Удобнее пользоваться отношением активностей гипса и ангидрита. Воспользуемся правилом, аналогичным (2.84), и вместо произведения активностей запишем активности каждого из соединений

$$a_r/a_A = \exp(125,65/T + 14,2415 \ln T - 82,54 - 1,082 \cdot 10^{-2} T). \quad (3.32)$$

В этом случае выражение показателя степени при основании  $e$  представляет собой зависимость (2.8), деленную на  $RT$ . Корень квадратный из (3.32) даст приближенное отношение растворимостей гипса и ангидрита в зависимости от температуры. Речь идет о приближенном отношении, поскольку коэффициенты активности ионов в насыщенных растворах над соответствующими минералами будут различными ввиду их разной растворимости. Это отношение тем ближе будет к истинному, чем меньше его отличие от единицы. При равенстве единице отношение даст точную температуру, при которой в растворе равновесно сосуществуют гипс и ангидрит.

Вычисления показывают (табл. 3.11); что гипс и ангидрит обладают одинаковой растворимостью при температуре  $43,55^\circ\text{C}$ . А.Б. Здановский и Г.А. Власов (табл. 3.12) дают переход примерно в этом же диапазоне. Хотя непосредственно одновременную кристаллизацию из раствора двух фаз сульфата кальция никто не наблюдал, имеются достаточно надежные данные А.П. Григорьева и П.П. Шамаева [16], свидетельствующие о том, что точка перехода гипс — ангидрит лежит в температурном интервале  $(42+1)^\circ\text{C}$ .

Таким образом, проведенные расчеты как будто бы хорошо согласуются с экспериментальными данными. Но этих данных оказывается недостаточно для геологических выводов о смене модификаций сульфата кальция в природных водоемах.

**Равновесие гипс—ангидрит в солевых растворах.** Соленость морских водоемов не позволяет корректно рассчитать коэффициенты активности отдельных ионов. Как увидим дальше, эту трудность можно еще обойти. Но к ней добавится еще одно осложнение. При определении растворимости таких малорастворимых соединений, как гипс или ангидрит, в дистиллированной воде можно пренебречь активностью воды. Активность воды определяется из известного соотношения (2.54). Для  $25^\circ\text{C}$  растворимость гипса составляет 0,0155 молей на 1 кг  $H_2O$ . Даже принимая, что сульфат полностью распадается на ионы  $N_{H_2O} = 55,51/55,51 + 2 \cdot 0,0155 = 0,9994 \approx 1$ , Поэтому давление паров воды над чистой водой и над насыщенным раствором гипса практически не различимо. Совсем иное дело давление паров

Таблица 3.11

Отношение растворимости гипса и ангидрита как функция температуры

$t, ^\circ\text{C}$	0	10	20	25	30	40	43,55	50
$S_r/S_a$	0,605	0,683	0,768	0,814	0,861	0,962	1,000	1,072

Таблица 3.12

Растворимость гипса и ангидрита в дистиллированной воде в молях на кг  $\text{H}_2\text{O}$  по [25]

$t, ^\circ\text{C}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4$	$S_r/S_a$	$t, ^\circ\text{C}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4$	$S_r/S_a$
25	0,0155	0,0178	0,871	50	0,0159	0,0155	1,025
42	0,0162	0,0166	0,976				

воды над теми же насыщенными растворами сульфата кальция при большом солевом фоне. Здесь активность воды будет ощутимо отличаться от единицы. Не изменяя хода наших рассуждений, будем определять активность воды из известного соотношения  $a_{\text{Ca}^{+2}} a_{\text{SO}_4^{-2}} a_{\text{H}_2\text{O}}^2 / a_{\text{Ca}^{+2}} a_{\text{SO}_4^{-2}} = PP_r/PP_A$ .

Численное значение этого соотношения при любой температуре можно получить из (3.32). Если гипс и ангидрит равновесно сосуществуют в водном растворе, то активности соответствующих ионов будут иметь один и те же значения. Тогда  $a_{\text{H}_2\text{O}}^2 = \exp(-\Delta G_p/RT)$ . Вычисления показывают, что для температуры  $25^\circ\text{C}$   $a_{\text{H}_2\text{O}}^2 = 0,662$  и  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0,813$ . При таких определениях нет необходимости искать значения коэффициентов активности отдельных ионов: при равновесном сосуществовании твердых фаз сульфатов они всегда имеют одни и те же значения.

Методика выяснения величины солёности бассейна для смены модификаций сульфата лежит в основе анализа, который описан А. Керн и А. Вайсброт [32]. Аналогичным образом решается задача Р. Гаррелсом и Ф. Маккензи [13]. Несмотря на подкупающую строгость решения, нельзя утверждать, что полученные результаты могут быть использованы для геохимических выводов. Здесь, как ни при каком другом анализе, должна быть точная согласованность всех термодинамических данных, иначе можно получить совершенно ошибочные выводы. Например, квадрат активности воды, равный 0,662, при  $t = 25^\circ\text{C}$  отражает солевой фон. Но сама величина 0,662 не зависит от солевого фона: это отношение произведений растворимости гипса и ангидрита. В полученном отношении  $\gamma_{\pm,r}^2 [\text{Ca}^{+2}] [\text{SO}_4^{-2}] a_{\text{H}_2\text{O}}^2 / \gamma_{\pm,A}^2 [\text{Ca}^{+2}] [\text{SO}_4^{-2}] = 0,662$  по мере уменьшения солевого фона  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  приближается к единице, но одновременно изменяются концентрационные характеристики и коэффициенты активности других ионов при постоянстве  $PP_r/PP_A$  для данной температуры. Подставим в это выражение экспериментальные данные по растворимости гипса и ангидрита, заимствованные из работ [25, 26]. Тогда  $\gamma_{\pm,r}/\gamma_{\pm,A} = 0,662 \cdot 0,178^2 / 0,0155^2 = 0,934$ .

Для рассматриваемых нами условий такое отношение коэффициентов активности невозможно. В достаточно разбавленных растворах коэффициент активности тем ближе к единице, чем менее растворима соль. Поэтому отношение средних коэффициентов активности гипса и ангидрита должно быть больше, а не меньше единицы. Как видно из табл. 3.13, составленной по экспериментальным материалам А.Б. Здановского и Г.А. Вла-

сова [26], область перехода гипса в ангидрит должна быть при активности воды близкой к 0,881, а не 0,813, как получается по расчетам. Такие неувязки обусловлены тем, что термодинамические данные, используемые для расчетов, имеют определенные допуски и поэтому с их помощью нельзя получить точного значения активности воды. Следовательно, нельзя точно определить соленость бассейна, в котором должен отлагаться ангидрит. Изменение активности воды на 0,1 весьма в малой степени скажется на изменении значений энергии Гиббса сульфатов. Так, при изменении активности воды от 0,9 до 0,8 энергия Гиббса ангидрита изменяется от  $-1322,29$  кДж до  $-1321,709$  кДж на моль. В то же время в бинарной системе содержание поваренной соли должно было бы измениться от 14,18 г/кг до 23,12 г/кг. Отсюда следует, что термодинамические данные, полученные на основании растворимости этих минералов в дистиллированной воде и перенесенные формальной экстраполяцией на солевой фон, снижающий активность воды, недостаточно чувствительны для анализа равновесия минералов. Тем более не пригодны для оценки концентрации солевого раствора данные, взятые из термодинамических справочников, где согласованность между отдельными звеньями отнюдь не осуществлялась по солевым растворам и где погрешности в 5 кДж являются вполне допустимыми. Поэтому для выяснения условий образования ангидритовых толщ необходимы данные, полученные непосредственно на солевых системах.

**Оценка условий образования ангидрита.** Для бинарного раствора из уравнения Гиббса—Дюгема (2.19) следует, что между активностью воды, с одной стороны, активностью и концентрацией второго компонента, с другой, существует следующая связь:  $55,51 d \ln a_{H_2O} + m_2 d \ln a_2 = 0$ .

Благодаря индивидуальным особенностям разные соли при одинаковом их содержании в растворе создают различную активность воды. Например, одномоляльному раствору хлорида магния отвечает активность воды 0,940, а одномоляльному раствору сульфата магния — 0,983. За исключением немногих частных случаев, нельзя вообще теоретически предсказать активность воды, создаваемую комбинацией различных солей. В связи с этим почти невозможно следить за активностью воды в морской воде. Особенно при последовательном выпадении в осадок отдельных ее компонентов в результате концентрирования. В этом состоит трудность предсказания момента, при котором вместо гипса начнет откладываться ангидрит. Задачу можно упростить, если принять довольно правдоподобное допущение, согласно которому на фоне большого количества главной соли второстепенные компоненты почти не влияют на активность воды. Поэтому же будем считать, что активность воды в морской воде сопоставима с активностью воды в аналогичном растворе поваренной соли. Это позволит перенести на морские условия данные экспериментов, полученные на чистых солях.

Как ясно из предыдущего раздела, парагенезис гипс—ангидрит определяется только активностью воды и не зависит от того, какими компонентами эта активность создается. Поэтому для получения надежных результатов можно исследовать растворимость гипса и ангидрита в любой системе, для которой тоже определена активность воды. Казалось бы, если этот вопрос решен, то обнаружение необходимого солевого фона для парагенезиса гипс—ангидрит не составит проблемы: из серии растворов с различной активностью воды необходимо выбрать тот, в котором оба минерала — гипс и ангидрит — будут оставаться неизменными. Это простое решение оказалось практически неосуществимым. Осложнение обусловлено крайне медленным переходом твердой фазы из одного равновесного состояния в другое. Причем длительность индукционного периода возрастает

ет с приближением активности воды к равновесной парагенезису этих сульфатов.

По данным З.М. Мельниковой и И.А. Мошкиной [40], в смешанном растворе хлористого кальция и магнезия превращение метастабильного гипса в стабильный ангидрит происходило за период от 2 до 3 лет и зависело от соотношения хлоридов. Не всегда превращение заканчивалось стабильной твердой фазой. Так, в эвтоническом растворе  $\text{CaCl}_2$ , содержащем 44,2% этой соли (активность воды в таком растворе равна примерно 0,29) за два с половиной года гипс вместо того, чтобы превратиться в ангидрит, перешел в  $\alpha$ -полугидрат. А.Б. Здановский и Г.А. Власов в серии опытов с серной кислотой изменяли концентрацию так, что в пересчете на активность воды эксперименты осуществлялись в диапазоне активностей от 1 до 0,56. Как пишут авторы, для температуры  $25^\circ\text{C}$  "при всех концентрациях  $\text{H}_2\text{SO}_4$  равновесной фазой оставался двухводный гипс" [24, с. 1102]. Аналогичные результаты приводят Э.Б. Штернина и Е.В. Фролова [63]. При исследовании растворимости гипса в растворах поваренной соли вплоть до насыщенного равновесной фазой оставался гипс.

Медлительность и заторможенность перехода одной модификации сульфата кальция в другую заставила выбрать косвенный путь поиска равновесного солевого фона. В 1968 г. А.Б. Здановским и Г.А. Власовым были опубликованы результаты экспериментов по изотермическому определению растворимости гипса и ангидрита в растворах серной кислоты одной концентрации [25]. Если длительность перехода метастабильной твердой фазы в стабильную составляет несколько месяцев или лет, то состав раствора по отношению к той твердой фазе, которая в нем присутствует, должен прийти в состояние равновесия за несколько часов. Авторы выяснили, что через 6–8 часов состав раствора при любой твердой фазе уже переставал изменяться и система приходила в равновесие.

Результаты экспериментов этих исследователей представлены в табл. 3.13. Для составления этой таблицы нами была сделана экстраполяция на бесконечно большое разбавление с учетом растворимости гипса и ангидрита в дистиллированной воде посредством применения уравнения Дебая–Гюккеля и расчетной точки равновесного сосуществования гипса и ангидрита. В соответствии с этим получены значения  $\text{PR}_T = 9,861 \times 10^{-3}$ ;  $\text{PR}_A = 1,270 \cdot 10^{-4}$ . Активность воды рассчитана по данным И.Е. Вознесенской и Г.И. Микулина [11]. Из этих данных видно, что для парагенезиса гипс–ангидрит при  $25^\circ\text{C}$  активность воды должна быть равна 0,908, что соответствует 13,292 г хлористого натрия на 1 кг  $\text{H}_2\text{O}$ . Это отвечает еще более жестким условиям, чем те, что были определены ранее. Соленость 13,292 г/кг соответствует 133% и характеризует момент интенсивной садки гипса из воды морского типа. Практически ангидрит в этих условиях никогда не выпадает. Исключение, может быть, составляет район Сэбха. Но там существует своеобразный термический режим, не сравнимый с режимом современных испаряющихся водоемов.

В 1973 г. опубликованы материалы З.М. Мельниковой и И.А. Мошкиной [40] по растворимости гипса и ангидрита в различных солевых системах. Изучая систему  $\text{Mg, Ca} \parallel \text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$ , авторы прямыми опытами показали устойчивость гипса во всем диапазоне концентраций сульфата магнезия; даже в концентрированном растворе этой соли ангидрит превращается в гипс в течение 10 дней. Активность воды в таком растворе должна быть 0,87, что оказывается ниже значения, полученного А.Б. Здановским и Г.А. Власовым косвенным методом. Этот опыт говорит о том, что превращение гипса в ангидрит должно проходить при активности воды еще более низкой, чем 0,87 или, если перевести это в солености мор-

Таблица 3.13

Коэффициенты активности сульфата кальция в растворах серной кислоты при 25° С

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , моль/кг	a <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	В твердой фазе гипс			
		[Ca <sup>2+</sup> ] моль/кг	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] моль/кг	[Ca <sup>2+</sup> ] · [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] · 10 <sup>4</sup>	γ±
	1,0000	0,0155	0,0155	2,402	0,641
0,2621	0,9906	0,0178	0,2799	49,822	0,142
0,5381	0,9805	0,0196	0,5577	109,309	0,097
0,8290	0,9690	0,0204	0,8494	173,191	0,078
1,1360	0,9559	0,0204	1,1564	235,676	0,068
1,8038	0,9231	0,0185	1,8219	337,052	0,059
2,5544	0,8810	0,0155	2,5690	398,355	0,057
4,3747	0,7534	0,0084	4,3850	363,955	0,069
6,8011	0,5660	0,0040	6,8051	272,204	0,106

ской воды, то выпадение ангидрита должно будет начаться при соленостях не ниже 172<sup>0</sup>/<sub>00</sub>. Исследования гипса и ангидрита в параллельных растворах MgCl<sub>2</sub> [41] и CaCl<sub>2</sub> [39] приводят к равновесной активности воды 0,81, что соответствует солености 224<sup>0</sup>/<sub>00</sub>. Эта цифра и предыдущая принципиально уже могут объяснить отсутствие массовой осадки ангидрита в бассейнах с водой морского типа: основная масса сульфата кальция уходит из морской воды при более низкой солености, равной 130<sup>0</sup>/<sub>00</sub> [50].

Активность воды 0,81 тоже не может быть принята за надежный результат, поскольку проведенные опыты, как и опыты А.Б. Здановского и Г.А. Власова, не являются прямыми. Прямых доказательств получено не было: в областях, где активность воды ниже 0,81, в цитированных работах переход гипса в ангидрит не описан. В работе И.Г. Рыса и Э.Л. Нилуса [47] приведены результаты растворения гипса в растворах соляной кислоты различной концентрации. Через год в пробах, содержащих более 24% хлористого водорода, гипс превратился в ангидрит. Дальнейшее хранение при комнатной температуре показало, что в пробах с более низкой концентрацией хлористого водорода гипс не претерпел изменений. Авторы делают вывод, что в растворах соляной кислоты, концентрация которой ниже 21,15%, при 25° С устойчивой фазой является гипс. Это значит, что для гипса, как равновесной раствору твердой фазы, активность воды должна превышать 0,58. Если основываться на этих данных, то необходимо будет утверждать, что из морской воды при 25° С выпадение ангидрита вообще исключено: уже при активности воды 0,753 начинает выпадать поваренная соль.

Таким образом, прямые данные позволяют искать точку перехода гипса в ангидрит в диапазоне активностей воды от 0,87 до 0,58. Этот диапазон характеризуется тем, что в нем выпадает в осадок поваренная соль. Поэтому весьма важно было бы на поваренной соли непосредственно проверить его. К сожалению, попытки получить ангидрит в насыщенных растворах поваренной соли при 25° С оканчивались неудачей: во всем диапазоне концентраций вплоть до эвтонической области выпадал в осадок гипс. Имеется упоминание о получении ангидрита в растворах поваренной соли в реферате кандидатской диссертации З.М. Мельниковой [39]. Но достоверность этого данными по изучению твердой фазы не подтверждена. Наоборот, в более поздней статье [40], где обсуждаются те же резуль-

В твердой фазе ангидрит			
[Ca <sup>+2</sup> ], моль/кг	[SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> ], моль/кг	[Ca <sup>+2</sup> ] · [SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> ] · 10 <sup>4</sup>	γ ±
0,0178	0,0178	3,1684	0,633
0,0211	0,2832	59,755	0,146
0,0226	0,5607	126,718	0,100
0,0229	0,8519	195,085	0,081
0,0223	1,1583	258,301	0,070
0,0194	1,8232	353,701	0,060
0,0153	2,5697	393,164	0,057
0,0076	4,3823	333,055	0,062
0,0031	6,8042	210,930	0,078

таты опытов, что и в реферате, отмечается, что превращение гипса в ангидрит наблюдалось в системе Mg, Ca|| Cl, SO<sub>4</sub> — H<sub>2</sub>O и ничего не говорится о системе, содержащей хлорид натрия. Имеются старые данные, принадлежащие Е. Позняку [80, 81], свидетельствующие о том, что в насыщенных растворах поваренной соли при комнатной температуре зерна ангидрита превращались в гипс в течение 6 месяцев. Если верить этим данным, то большая доля в древних эвапоритовых толщах ангидрита, а не гипса, делает эти толщи весьма загадочными. Но даже твердо установленная верхняя граница диапазона активности воды 0,87 уже не может объяснить выпадение в осадок ангидрита из нормальной морской воды: основная масса сульфата выпадает на более ранних этапах испарения морской воды и представлена она гипсом.

Как видим, проблема формы отложения сульфата кальция не так проста, как казалось на первый взгляд. Ее решение могло быть значительно продвинуто, если бы были поставлены чистые эксперименты, реализация которых принципиально возможна. Но даже располагая информацией сегодняшнего дня о полях устойчивости гипса и ангидрита, необходимо дать отрицательный ответ о возможности осаждения ангидрита из нормальной морской воды при температуре 25°С и ниже. Как согласовать этот вывод с явным аутигенным ангидритом эвапоритовых толщ? Можно выбрать следующие варианты: либо испарение осуществлялось из раствора, имеющего набор солей, отличный от набора морской воды, либо это испарение происходило при температуре воды выше 25°С. В этом случае легко объяснить образование ангидрита из не очень концентрированных растворов. Существование "теплых" бассейнов согласуется с положениями, изложенными ранее. Такие бассейны характеризуются интенсивным испарением. Трудно допустить существование таких бассейнов с позиций строгого актуализма. Но ведь с этих позиций трудно объяснить и образование сибирских траппов и великие оледенения, покрывавшие значительную часть суши. В этой связи может быть не следовало так резко отрицательно относиться к предположению, высказанному В.И. Созанским, о связи вулканизма и соленакопления. Конечно, его заявление о том, что нет смысла принимать во внимание физические и химические константы, если они противоречат геологическим фактам [48], преувеличено.

Однако то, что во время соленакопления в бассейне действовали вул-

каны [49], без сомнения, является фактом. Одиночные действующие вулканы мало способствуют температурным изменениям обширного бассейна. Автор этих строк мог убедиться в этом, работая на подводном действующем вулкане "Эсмеральда" вблизи Марианских островов. Но ведь нельзя полностью сравнить современный этап жизни Земли с древними геологическими этапами. Если окажется, что теоретически образование ангидрита может осуществляться из воды морского типа, то придется допустить существование таких бассейнов, скудными отражениями которых являются глубоководные впадины Красного моря.

Более высокая температура бассейна по сравнению с окружающими осадочными отложениями позволит выявить еще ряд процессов, приводящих к метаморфизации рапы. Один из таких процессов становится очевидным после анализа распределения газов в океане. Как мы могли убедиться, такое распределение во многом определяется градиентом температур. В теплом бассейне в контакте с окружающими холодными отложениями должен наблюдаться так называемый эффект Сорэ (термоосмос). Эти явления приведут к перераспределению концентраций различных солей в зависимости от градиента температур. К сожалению, указанные эффекты еще не изучены на многокомпонентных системах и о них ничего нельзя сказать даже на качественном уровне. Однако они заслуживают самого тщательного изучения и моделирования наряду с прямыми опытами по получению ангидрита. Результаты таких работ будут стимулировать появление новых, более совершенных представлений о целом ряде геологических явлений от объяснения условий образования гидротермальных месторождений до пересмотра палеогеографических построений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Базаров И.П. Термодинамика. М.: Высш. школа, 1976. 447 с.
2. Бейтс Р.Г. Определение рН. Теория и практика. Л.: Химия, 1968. 398 с.
3. Белл Л.Н. Растение как аккумулятор и преобразователь солнечной энергии. — Вестн. АН СССР, 1973, № 2, с. 33—41.
4. Белл Р.Г. Протон в химии. М.: Мир, 1977. 381 с.
5. Бернал Дж. Возникновение жизни. М.: Мир, 1969. 391 с.
6. Брода Э. Эволюция биоэнергетических процессов. М.: Мир, 1978. 304 с.
7. Валяшко М.Г. Эволюция химического состава воды океана. — В кн.: История мирового океана. М.: Наука, 1971, с. 97—104.
8. Вернадский В.И. Избранные сочинения. М.: Изд-во АН СССР, 1954. Т. 1. 696 с.
9. Вершинин А.В., Розанов А.Г. К вопросу об измерении  $Eh$  с помощью платинового электрода и об оценке окислительно-восстановительных условий в морских средах. — Геохимия, 1982, № 1, с. 121—128.
10. Вескене Т.Б., Валунжене Б.А. — Система  $(NH_4)_2SO_4 - MgSO_4 - CaSO_4 - H_2O$  при 25,40 и 60° С. — Журн. неорган. химии, 1969, т. 14, вып. 4, с. 1096—1098.
11. Вознесенская И.Е., Миклулин Г.И. Таблицы активности воды в растворах сильных электролитов при 25° С. — В кн.: Вопросы физической химии растворов электролитов. Л.: Химия, 1968, с. 361—400.
12. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 368 с.
13. Гаррелс Р.М., Маккензи Ф. Эволюция осадочных пород. М.: Мир, 1974. 272 с.
14. Геохимия осадочного марганцевородного процесса/Н.М.Страхов, Л.Е. Штернберг, В.В. Калинин, Е.С. Тихомирова. М.: Наука, 1968. 495 с.
15. Грамм-Осилов Л.М., Волкова Т.И. Окисные аутигенные минералы трехвалентного железа в глубоководных красных глинах. — Геохимия, 1979, № 2, с. 308—312.
16. Григорьев А.П., Шамаев П.П. Определение температуры равновесия гипса с ангидритом. — Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1976, № 12, с. 104—106.
17. Давиташвили Л.Ш. Эволюция условий образования горючих ископаемых. М.: Наука, 1971. 296 с.
18. Дворов В.И. Энергетика прибрежного гипергенеза и диагенеза осадков. — Литология и полез. ископаемые, 1981, № 4, с. 44—57.
19. Джуа М. История химии. М.: Мир, 1966. 452 с.
20. Добрянский А.Ф. Геохимия нефти. М.; Л.: Гостоптехиздат, 1948. 476 с.
21. Заварзин Г.А. Литофильные микроорганизмы. М.: Наука, 1972. 323 с.

22. *Заводнов С.С.* Карбонатное и сульфидное равновесие в минеральных водах. Л.: Гидрометеоздат, 1965. 120 с.
23. *Захарьевский М.С.* Окислительно-восстановительные потенциалы и их измерение. — В кн.: Химия и термодинамика растворов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1965, с. 165—183.
24. *Здановский А.Б., Власов Г.А.* Растворимость  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 25° С. — Журн. неорган. химии, 1967, т. 12, вып. 4, с. 1101—1102.
25. *Здановский А.Б., Власов Г.А.* Определение границ взаимных переходов  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\gamma\text{-CaSO}_4$  в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Журн. неорган. химии, 1968, т. вып. 9, с. 2552—2554.
26. *Здановский А.Б., Власов Г.А.* Растворимость различных модификаций сульфата кальция в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 25° С. — Журн. неорган. химии, 1968, т. 13, вып. 10, с. 2747—2754.
27. *Здановский А.Б., Власов Г.А., Сотникова Л.И.* О дегидратации гипсов в растворах серной кислоты. — Журн. неорган. химии, 1968, т. 13, вып. 10, с. 2754—2757.
28. *Здановский А.Б., Спиридонов Ф.П.* Политерма растворимости различных модификаций  $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  в воде от 0 до 100°. — Журн. прикл. химии, 1967, т. 40, вып. 5, с. 1152—1154.
29. *Иванов А.* Введение в океанографию. М.: Мир, 1978. 574 с.
30. *Казанский Ю.П.* Седиментология. Новосибирск: Наука, 1976. 271 с.
31. *Кальвин М.* Химическая эволюция. М.: Мир, 1971. 240 с.
32. *Керн Р., Вайсброд А.* Основы термодинамики для минералогов, петрографов и геологов. М.: Мир, 1966. 278 с.
33. *Кричевский И.Р.* Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. М.; Л.: Госхимиздат, 1952. 168 с.
34. *Кричевский И.Р., Казарновский Я.С.* К термодинамике равновесия газ—раствор газа в жидкости. — Журн. физ. химии, 1935, т. 6, вып. 10, с. 1320—1324.
35. *Кричевский И.Р., Ильинская А.А.* Парциальные молярные объемы растворения в жидкостях газов. — Журн. физ. химии, 1945, т. 19, вып. 12, с. 621—636.
36. *Крюков П.А.* Об окислительно-восстановительном состоянии вод группы Кавказских минеральных вод. — Гидрохим. материалы, 1948, т. 14, с. 161—182.
37. *Лцлин С.В.* О трехсернистом железе. — Журн. прикл. химии, 1943, т. 16, № 7/8, с. 258—269.
38. *Мельник Ю.П.* Термодинамические константы для анализа условий образования железных руд: Справочник. Киев: Наук. думка, 1972. 195 с.
39. *Мельникова Э.М.* Физико-химическое исследование условий формирования ангидрита и гипса в природе: Автореф. дис. канд. хим. наук. Новосибирск: Ин-т неорг. химии СО АН СССР 1973. 24 с.
40. *Мельникова Э.М., Мошкина И.А.* Растворимость ангидрита и гипса в системе  $\text{Na, Mg, Ca} \parallel \text{Cl, SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  при 25° С. — Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1973, вып. 2, № 4, с. 17—25.
41. *Мельникова Э.М., Мошкина И.А., Колосов А.С.* Физико-химические исследования условий формирования ангидрита и гипса. — В кн.: Проблемы соленакопления. Новосибирск: Наука, 1977, т. 1, с. 128—134.
42. *Меншуткин Б.Н.* О первом синтезе органического вещества. — Изв. Петербург. политехн. ин-та Отд. техники, естествознания и математики. 1913, т. 20, с. 289—292.
43. *Мусабегов Ю.С.* Историческая оценка синтеза Вёлера. — Вопр. истории естествознания и техники, 1957, вып. 5, с. 66—73.
44. *Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М.* Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 192 с.
45. *Перова А.П.* Система  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  при 75° С. — Журн. неорган. химии, 1970, т. 15, вып. 10, с. 2821—2824.
46. *Пригожин И.* Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 127 с.
47. *Рисс И.Г., Нилус Э.Л.* Растворимость сульфата кальция в растворах соляной кислоты при 25° С. — Журн. общ. химии, 1955, т. 25, вып. 6, с. 1076—1081.
48. *Созанский В.И.* Геология и генезис соленосных образований. Киев.: Наук. думка, 1973. 200 с.
49. *Созанский В.И.* Соленакопление в свете идей новой глобальной тектоники. — В кн.: Проблемы соленакопления. Новосибирск: Наука, 1977, т. 2, с. 52—57.
50. *Стащук М.Ф., Супрычев В.А., Хитрая М.С.* Минералогия, гесхимия и условия формирования донных отложений Сиваша. Киев: Наук, думка, 1964. 174 с.
51. *Стащук М.Ф.* Проблема окислительно-восстановительного потенциала в геологии. М.: Недра, 1968. 208 с.
52. *Степанов В.Н.* Мировой океан. М.: Знание, 1974. 228 с.
53. *Страхов Н.М.* Известково-доломитовые фации современных и древних водоемов. М.: Изд-во АН СССР, 1951. 372 с. (Тр. Ин-та геол. наук АН СССР Сер. геол.; Вып. 124, № 43).

54. *Страхов Н.М.* Развитие литогенетических идей в России и СССР. М.: Наука, 1971. 608 с.
55. *Терентьев А.П., Клабуновский Е.И.* К проблеме абсолютного асимметричного синтеза. — Учен. зап. МГУ, 1951, вып. 151, с. 145—180.
56. *Тимофеев Б.П.* Сфероморфиды протерозоя. — В кн.: Тез. докл. XV сес. Всесоюз. палеонтол. об-ва. Л.: Наука, 1969, с. 84—85.
57. *Тимирязев К.А.* Солнце, жизнь и хлорофилл: Избр. соч. М.: Сельхозгиз, 1948. Т. 1, 696 с.
58. *Фокс С.У., Дозе К.* Молекулярная эволюция и возникновение жизни. М.: Мир, 1975. 374 с.
59. *Хомутов Н.Е., Конкин Э.И.* Экспериментальное исследование растворимости кислорода в водных растворах электролитов. — Журн. физ. химии, 1974, т. 48, № 3, с. 620—624.
60. *Хорн Р.А.* Морская химия. М.: Мир, 1972. 398 с.
61. *Чекалюк Э.Б.* Нефть верхней мантии Земли. Киев: Наук. думка, 1967. 256 с.
62. *Шрейдингер Э.* Что такое жизнь? М.: Атомиздат, 1972. 88 с.
63. *Штернина Э.Б., Фролова Е.В.* Растворимость в системе  $\text{CaCO}_3\text{—CaSO}_4\text{—NaCl}_2\text{—CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ . — Журн. неорган. химии, 1957, т. 2, вып. 7, с. 1649—1654.
64. *Яншин А.Л.* Основные проблемы соленакопления — В кн.: Проблемы соленакопления. Новосибирск: Наука, 1977, т. 1, с. 5—15.
65. *Яхонтова Л.К., Каравайко Г.И.* Геохимическая деятельность микроорганизмов в зоне гипергенеза рудных месторождений. — Вестн. МГУ. Сер. 4. Геология, 1977. № 1, с. 49—59.
66. *Batler J.N., Huston R.* Activity coefficients and ion pairs in the systems sodium chloride—sodium bicarbonate—water and sodium chloride—sodium carbonate—water. — J. Phys. Chem., 1970, vol. 74, N 15, p. 2976—2983.
67. *Berner R.A.* Activity coefficients of bicarbonate: Carbonate and calcium ions in sea water. — Geochim. et cosmochim. acta, 1965, vol. 29, N 8, p. 947—965.
68. *Beurlen K.* Die Bedeutung der organischen Entwicklung fur die Erdgeschichte. — Nova acta leopold., 1938, Bd. 5, N 31, S. 369—391.
69. *Craig H., Weis R.F.* The geosecs 1969 intercalibration station: Introduction, hydrographic features and total  $\text{CO}_2\text{—O}_2$  relationships. — J. Geophys. Res., 1970, vol. 75, N 36, p. 7641—7647.
70. *Elgquist B., Wedborg M.* Stability of ion pairs from gypsum solubility deegree of ion pair formation between the major constituents of seawater. — Mar. Chem., 1975, N 3, p. 215—225.
71. *Elgquist B., Wedborg M.* Stability constants of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{MgF}^+$ ,  $\text{MgCl}^+$  ion pairs at the ionik strength of seawater by potentiometry. — Mar. Chem., 1978, N 6, p. 243—252.
72. *Enns T., Scholander P.F., Brandstreet E.D.* Effect of hydrostatic pressure on gases dissolved in water. — J. Phys. Chem., 1965, vol. 69, N 2, p. 389—391.
73. *Gairdiner G.E., Smith N.O.* Solubility and partial molar properties of helium in water and aqueous sodium chloride from 25° to 100° and 100 to 600 atmospheres. — J. Phys. Chem., 1972, vol. 76, N 8, p. 1195—1202.
74. *Garrels R.M., Thompson M.E.* A chemical model for sea water et 25° C and one atmosphere total pressure. — Amer. J. Sci., 1961, vol. 260, N 1, p. 57—66.
75. *Gieskes J.M., Edmond J.M.* Thermodynamical approach to geochemical problems in seawater. — J. Geol. Educ., 1972, vol. 20, N 5, p. 246—257.
76. *Klots L.M.* Variation of solubility with depth in oceans: A thermodynamic analysis. — Limnol. and Oceanogr., 1963, vol. 8, N 2, p. 149—151.
77. *Lepp H.* The synthesis and probable geologic significance of melnicovite. — Econ. Geol., 1957, vol. 52, N 5, p. 528—535.
78. *MacInnes D.A.* The activities of the ions of strong electrolytes. — J. Amer. Chem. Soc., 1919, vol. 41, p. 1086—1092.
79. *Mechalas B.I.* Pathways and environmental requirements for biogenic gas production in the ocean. — In: Natural gases in marine sediments. N.Y.; L.: Acad. Press, 1974, p. 11—25.
80. *Posnjak E.* The system  $\text{CaSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ . — Amer. J. Sci., 1938, vol. 35A, p. 247—272.
81. *Posnjak E.* Deposition of calcium sulfate from sea water. — Amer. J. Sci., 1940, vol. 238, N 8, p. 559—568.
82. *Reardon E.J., Langmuir D.* Thermodynamic properties of the ion pairs  $\text{MgCO}_3^0$  and  $\text{CaCO}_3^0$  from 10 to 50° C. — Amer. J. Sci., 1974, vol. 274, N 4, p. 599—612.
83. *Tipel E.W., Gubbins K.E.* Partial molar volumes of gases dissolved in electrolyte solutions. — J. Phys. Chem., 1972, vol. 76, N 21, p. 3044—3049.
84. *Vanhan D.I., Ridout M.S.* Mossbauer studies of some sulphide minerals. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1971, vol. 33, N 3, p. 741—746.
85. *Whitfield M.* An improved specific interaction model for seawater at 25° C and 1 atmosphere total pressure. — Mar. Chem., 1975, N 8, p. 3, 197—213.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### 1. ПЕРВООБРАЗНАЯ И ПРОИЗВОДНАЯ

Назовем зависимость функциональной, если какой-нибудь последовательности чисел одного ряда всегда однозначно можно противопоставить другой ряд. Самыми простыми зависимостями такого рода являются линейные, как, например,  $y = ax$ . По существу, переменные  $y$  и  $x$ , связанные уравнением, — равноценны. Произвольно выбранной одной из них можно приписывать какие-то числа, в результате чего другая переменная будет откликаться строго соответствующим рядом других чисел. Имеет смысл условиться о том, какую из этих переменных выбрать в качестве ведущей. Произведя такой выбор, одну из переменных мы делаем целиком независимой. Она именуется аргументом. Переменная, значение которой зависит от условий, заданных аргументу, получила название функции. В уравнении  $y = ax$ ,  $y$  — функция,  $x$  — аргумент.

Можно прогнозировать, как будет расположена анализируемая зависимость в плоскости по отношению осей координат, не задаваясь самими рядами чисел. Очевидно, что линия, отображающая функциональную зависимость  $y = ax$ , будет проходить через начало координат, поскольку при нулевом значении аргумента функция также окажется равной нулю. По самому виду уравнения можно также определить, под каким углом расположится линия, отражающая его, по отношению к горизонтальной оси, именуемой абсциссой.

Зададимся каким-либо конкретным значением  $x = x_1$ . Тогда  $y_1 = ax_1$ . При значении аргумента  $x_2$   $y_2 = ax_2$ . Вычитая второе из первого, получаем

$$(y_2 - y_1) = a(x_2 - x_1). \quad (1)$$

Как видно из рис. 1  $(x_2 - x_1)$  и  $(y_2 - y_1)$  — это катеты треугольника. Гипотенузой этого треугольника как раз и является та линия, которой описывается функциональная зависимость  $y = f(x)$ . Разности  $(x_2 - x_1)$  и  $(y_2 - y_1)$  именуются приращениями и обозначаются символом  $\Delta$ . Выражение (1) в связи с этим можно переписать  $\Delta y = a \Delta x$  или  $\Delta y / \Delta x = a$ .

Но  $\Delta y / \Delta x$  — это отношение катетов. Следовательно,  $a = \operatorname{tg} \alpha$ . Если  $\alpha = 45^\circ$ , то  $a = 1$  и уравнение запишется  $y = x$ .

Усложним задачу. Уравнение

$$y = a + bx \quad (2)$$

тоже отражает линейную зависимость. Однако здесь, при  $x = 0$ ,  $y = a$ . Это значит, что линия, подчиняющаяся этой зависимости, не проходит через начало координат, а пересекает ось ординат на расстоянии  $a$  от оси абсцисс. Решая уравнение (2) для произвольных, но конкретных значений аргумента, находим

$$\frac{\begin{array}{l} y_2 = a + bx_2 \\ y_1 = a + bx_1 \end{array}}{(y_2 - y_1) = b(x_2 - x_1)} \quad \Delta y / \Delta x = b. \quad (3)$$

Как и в первом случае, коэффициент при аргументе равен тангенсу угла наклона. В свою очередь, тангенс угла наклона равен отношению приращения функции к приращению аргумента. Поэтому, на основании уравнения (2) и зависимости (3), можно записать  $y = a + (\Delta y / \Delta x) x$ .

Познакомимся с простыми функциями нелинейного характера. В качестве примера выберем уравнение, которым описывается равноускоренное движение

$$y = ax^2. \quad (4)$$

На графике рассматриваемая зависимость изобразится параболой. Если аргументу придать значение времени, а функции — расстояния, то  $\Delta y / \Delta x$  приобретет смысл скорости. В геометрическом отношении это также тангенс угла наклона. Из рис. 2 становится очевидным, что этот тангенс изменяется от точки к точке. Например, в точке 2 он больше, чем в точке 1. Заменяя конечные промежутки  $\Delta x$  и соответствующую

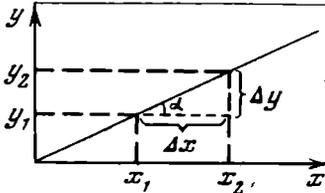


Рис. 1.

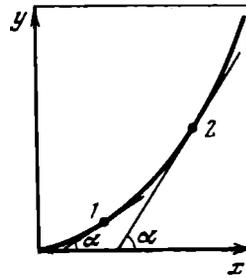


Рис. 2.

щие им  $\Delta y$  на бесконечно малые  $dx$  и  $dy$  мы переходим к тангенсу угла наклона между касательной к данной точке  $x$  и абсциссой. Тангенс угла в такой точке соответствует мгновенной скорости. Определим этот тангенс угла.

Как уже ясно из заданных условий, нужно взять такую разность  $(x_2 - x_1)$ , чтобы она была бесконечно мала, т. е. от приращений перейти к дифференциалам. Имея это в виду, произведем расчет для двух точек:

$$\begin{aligned} y_2 &= ax_2^2 & y_2 - y_1 &= a(x_2 - x_1)(x_2 + x_1); \\ - y_1 &= ax_1^2; \\ \hline y_2 - y_1 &= a(x_2^2 - x_1^2) & dy &= adx(x_2 + x_1). \end{aligned}$$

Так как  $x_2$  отличается от  $x_1$  на бесконечно малую величину, то можно записать, что  $(x_2 + x_1) = 2x$ , где  $x$  — значение аргумента в данной точке. Тогда очевидно,

$$dy/dx = 2ax. \quad (5)$$

Полученное выражение можно переписать в другой форме

$$dy/dx = 2y/x. \quad (6)$$

Допустим, что ведутся поиски тангенса угла наклона функции  $y = 3x^2$  в районе аргумента, равного 5. Согласно (6) в этой области  $dy/dx = 2(3 \cdot 5^2) = 30$ . Несмотря на то, что мы имеем дело с бесконечно малыми величинами, — дифференциалами, отношение их оказывается конечным.

Объединим рассмотренные случаи в один пример. Допустим, имеется функция  $y = a + bx + x^2$ . Сравним два бесконечно близких по аргументу значения

$$\begin{aligned} y_2 &= a + bx_2 + x_2^2 & dy &= bdx + 2xdx; \\ - y_1 &= a + bx_1 + x_1^2; \\ \hline y_2 - y_1 &= b(x_2 - x_1) + (x_2 - x_1)(x_2 + x_1) & dy/dx &= b + 2x. \end{aligned}$$

Отношение дифференциалов имеет и другое обозначение  $dy/dx = y'$ .

Итак, в любой точке линия, задаваемая уравнением

$$y = a + bx + x^2, \quad (7)$$

имеет тангенс угла наклона, который сам изменяется в соответствии с изменением аргумента по уравнению

$$y' = b + 2x \quad (8)$$

Уравнение (8) именуется "производной" функцией, так как производится из основного уравнения (7), которое в свою очередь называется "первообразной" функцией. В математике производная определяется, как предел, к которому стремится отношение приращений:  $dy/dx = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} (\Delta y / \Delta x)$ ;

Общее правило нахождения производных для таких простых функций следующее: в первообразной функции коэффициенты при аргументах увеличиваются в количество раз, равное показателям степеней соответствующих значений аргументов. При этом сам показатель степени уменьшается на единицу. Так, если имеется функция  $y = a + bx + cx^2 + kx^4$ , то ее производная будет иметь вид  $y' = b + 2cx + 4kx^3$ .

Уравнение (8) можно еще раз продифференцировать по известному уже правилу и получить вторую производную  $dy'/dx = d^2y/dx^2 = y'' = 2$ . Новое уравнение показы-

вает, с какой скоростью изменяется тангенс угла наклона первообразной по мере изменения аргумента.

## 2. ИНТЕГРАЛ

Рассмотрим другой геометрический аспект взаимоотношения первообразной и производной. Нанесем на график линию

$$y' = b + 2x \quad (8)$$

и вычислим площадь, под этой линией в пределах от  $x_1$  до  $x_2$  (рис. 3). Из школьного курса известно, что площадь трапеции равна произведению полусуммы оснований на высоту:

$$S = (x_2 - x_1)(y'_2 - y'_1) / 2.$$

Подставляя значение функции  $y'$  из уравнения (8), находим

$$S = (x_2 - x_1)(b + 2x_2 + b + 2x_1) / 2; S = b(x_2 - x_1) + (x_2^2 - x_1^2).$$

Определяя площадь от начала координат ( $x_1 = 0$ ) до произвольного  $x$ , придем к уравнению  $S = bx + x^2$ .

Сравним это уравнение с первообразной функцией (7). Очевидно, эти два выражения отличаются на постоянный член. Если к уравнению, которым описывается площадь, добавить постоянную  $a$ , то это уравнение станет тождественным первообразной функции (7).

В математике строго доказывается, что с точностью до постоянной величины уравнением первообразной описывается площадь, образованная соответствующей производной и осями  $x_1$  и  $x_2$ . Операция нахождения первообразной функции по производной именуется интегрированием. Интегрирование — действие, обратное тому, которое производилось для нахождения производной. Так, если имеется функция

$$z = a + bx^2 + cx^3 \quad (9)$$

то для определения ее первообразной нужно положить, что  $z = dy/dx$ . Затем записать уравнение  $dy = adx + bx^2 dx + cx^3 dx$ ;  $\int dy = a \int dx + b \int x^2 dx + c \int x^3 dx$ . Сам процесс интегрирования заключается в том, что производятся действия, противоположные тем, которые выполнялись для получения производной:  $y = ax + 1/3bx^3 + 1/4cx^4 + D$ . Здесь  $D$  постоянная величина. Можно убедиться в том, что дифференцирование этой функции снова даст выражение (9).

Уравнение (7) получено для случая, когда площадь измеряется от начала координат. Если же площадь отсекается значениями  $x$ , каждое из которых не равно нулю, то ее величина определяется разностью двух уравнений, каждое со своим значением аргумента:

$$y_2 = ax_2 + 1/3 bx_2^3 + 1/4 cx_2^4 + D$$

$$y_1 = ax_1 + 1/3 bx_1^3 + 1/4 cx_1^4 + D$$

$$y_2 - y_1 = a(x_2 - x_1) + 1/3b(x_2^3 - x_1^3) + 1/4c(x_2^4 - x_1^4).$$

Определенный интеграл, таким образом, имеет следующий вид:

$$\int_1^2 dy = a \int_1^2 dx + b \int_1^2 x^2 dx + c \int_1^2 x^3 dx.$$

Согласно правилу интегрирования, от результата, полученного по верхнему пределу отнимают результат, полученный по нижнему пределу. Как видим, вычисление площадей под кривыми, заданными полиномами типа (9), совсем не сложная задача. Но полученные правила интегрирования не позволяют решить задачу о площадях, когда функция, которой ограничена площадь, задана гиперболой например  $z = 1/x$  (рис. 4). Если к этой функции попробовать применить изложенный выше способ интегрирования, то решение окажется неопределенным. Действительно, положим  $z = dy/dx$ . Тогда  $dy/dx = 1/x$ ;  $dy = dx/x$ ;  $dy = x^{-1} dx$ .

Поскольку интегрирование противоположно дифференцированию, то оно должно заключаться в следующем: показатель степени аргумента увеличивается на единицу, в единица, деленная на эту величину, выставляется как множитель перед аргументом. Таким образом

$$\int_1^2 dy = \int_1^2 x^{-1} dx; y_2 - y_1 = \frac{1}{(-1+1)} x_2^{(-1+1)} - \frac{1}{(-1+1)} x_1^{(-1+1)} = \infty - \infty$$

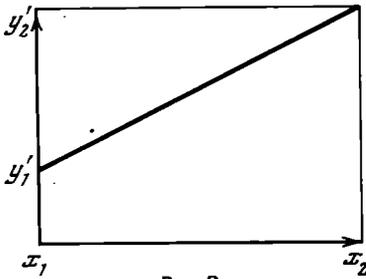


Рис. 3.

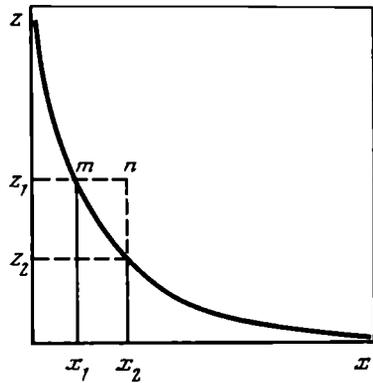


Рис. 4.

Такой ответ получился потому, что слева от  $x_1$  и  $x_2$  действительно находятся бесконечно большие площади: гипербола приближается к оси ординат асимптотически. Разность этих величин должна дать конкретную площадь между  $x_2$  и  $x_1$ . Но изложенным способом эту разность вычислить не удастся. Нужен иной метод интегрирования. Если бы площадь на рис. 4 была ограничена линией  $mn$ , то ее определение не составляло бы проблемы. Как известно, в этом случае  $S = z_1 \Delta x$ . Поскольку  $z = f(x)$ , то определение площади можно было бы произвести по формуле  $S = \Delta x / x_1$ . Такая площадь окажется больше реальной. Для того, чтобы приблизить ее к действительности, сделаем разность  $(x_2 - x_1)$  настолько малой, что ошибка окажется неумолимой. Тогда и высоту не обязательно конкретизировать: безразлично, будет это  $x_1$  или  $x_2$ .

Таким образом, бесконечно малый элемент объема запишется так:

$$\delta S = dx/x \quad (10)$$

Теперь можно произвести утомительное суммирование бесконечно большого числа бесконечно малых площадей и таким образом найти первообразную гиперболы. Но можно избрать более легкий путь. Для этого необходимо воспользоваться натуральным логарифмом. Основанием натурального логарифма служит число  $e = 2,718281 \dots$  Это значение дует дробь

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (1 + 1/n)^n = e,$$

в чем легко убедиться, подставляя вместо  $n$  различные числа. Чем большим будет число, тем ближе окажется полученный результат к значению  $e$ . Поскольку  $e$  — основание натурального логарифма, то по свойству логарифмов  $\ln e = 1$ .

Используем в качестве  $e$  выражение  $[1 + 1/(x/dx)]^{(x/dx)}$  на которое умножим (10). Так как  $dx$  бесконечно мало, то

$$\ln [1 + 1/(x/dx)]^{(x/dx)} = 1$$

и умножение его на (10) не изменит равенства, но изменит возможности самого уравнения

$$\delta S = (dx/x)(x/dx) \ln [(x + dx)/x].$$

Если  $dx$  будет уходить от бесконечно малой величины, то значение площади начнет изменяться в сторону завышения. Но это завышение будет скомпенсировано отклонением  $\ln m$  от единицы. Можно сократить члены перед знаком логарифма

$$\delta S = \ln [(x + dx)/x].$$

Теперь уже нет помех для перехода от  $dx$  до  $\Delta x$ . Если принять, что  $x = x_1$ , то  $x_1 + \Delta x = x_2$ . Тогда

$$\int_1^2 dy = \int_1^2 dx/x = \ln(x_2/x_1).$$

Это и есть формула расчета площади под гиперболой. Таким образом, если производная задана уравнением  $y' = 1/x$ , то ее первообразная будет определяться формулой  $\Delta y = \ln(x_2/x_1)$ .

### 3. ИНТЕГРАЛ ПО ЗАМКНУТОМУ КОНТУРУ

Интегрирование какой-нибудь функции, например, изображенной на рис. 5, может быть осуществлено по частям следующим образом:

$$\int_{abcdef} f(x) dx = \int_{abc} f(x) dx + \int_{cdef} f(x) dx.$$

Интегралом определяется численное значение площади под соответствующей кривой, пробегающей точки  $abcdef$ . Приведенная запись отражает тот очевидный факт, что общая площадь под кривой  $abcdef$  равна сумме площадей  $abc$  и  $cdef$ . В приведенном выражении путь, по которому производится интегрирование, обозначен последовательностью букв, записанных под соответствующим знаком интеграла. Если в последнем справа члене путь провести противоположным образом, то знак перед интегралом изменится:

$$\int_{abcdef} f(x) dx = \int_{abc} f(x) dx - \int_{fedc} f(x) dx.$$

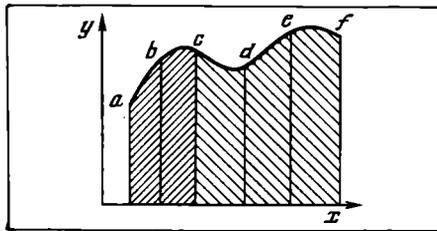


Рис. 5.

Это одно из свойств интеграла. Произведем интегрирование какой-нибудь функции по замкнутому контуру, т. е. так, чтобы интегрирование начиналось в точке  $a$  и в этой же точке заканчивалось. Тогда

$$\int_{abcdefa} \varphi(x) dx = \int_{abc} \varphi(x) dx + \int_{cdefa} \varphi(x) dx = \oint \varphi(x) dx;$$

$$\int_{abcdefa} \varphi(x) dx = \int_{abc} \varphi(x) dx - \int_{afedc} \varphi(x) dx = \oint \varphi(x) dx.$$

Среди множества результатов интегрирования подобных функций нас будет интересовать только такой, при котором  $\oint \varphi(x) dx = 0$ . Для этого частного случая интегрирование не зависит от пути. При интегрировании поэтому нет смысла указывать весь путь, а достаточно ограничиться крайними точками, что следует из равенства

$$\int_{abc} \varphi(x) dx = \int_{afedc} \varphi(x) dx = \int_a^c \varphi(x) dx.$$

Очевидно, если интеграл от какой-нибудь функции по замкнутому контуру равен нулю, то интегрирование этой функции на любом участке  $abc$  или  $afedc$  не будет зависеть от пути интегрирования. Этим свойством обладает любой из параметров состояния системы.

### 4. ДИФФЕРЕНЦИАЛ ПРОИЗВЕДЕНИЯ ДВУХ ФУНКЦИЙ

Рассмотрим, как решается задача дифференцирования произведения двух функций, зависящих от одной переменной. Например,  $y = ax + bx^2$ ;  $u = x^3 + cx$ . Мы хотим дифференцировать функцию  $z = uy$ . Так как при изменении  $x$  приращение  $z$  определяется одновременным приращением  $u$  и  $y$ , то из этого следует  $z + \Delta z = (u + \Delta u)(y + \Delta y)$ . Такую запись нельзя было бы считать правильной, если бы  $u$  и  $y$  зависели от разных переменных. В этом случае изменение  $u$  не обязательно бы влекло за собой изменение  $y$ .

Раскроем скобки и вычтем первообразную:  $\Delta z = uy + u\Delta y + y\Delta u + \Delta u\Delta y - uy$ . В дифференциальной форме это уравнение будет проще:  $dz = udy + ydu$ . Здесь игнорируется произведение двух бесконечно малых  $dydu$ , как незначимое по сравнению с остальными членами.

Рассмотрим этот же пример, решая его обычным способом.

$$z = yu = (ax + bx^2)(x^3 + cx);$$

$$z = ax^4 + acx^3 + bx^5 + bcx^3;$$

$$dz = (4ax^3 + 2acx + 5bx^4 + 3bcx^2) dx.$$

Полученный результат можно преобразовать к виду

$$dz = d(yu) = \underbrace{(ax + bx^2)}_y (3x^2 + c) dx + \underbrace{(x^3 + cx)}_u \underbrace{(a + 2bx)}_{dy} dx.$$

В работе часто используется уравнение Клапейрона—Менделеева:  $Pv = RT$ . В этом уравнении  $P$ ,  $v$  и  $T$  — величины взаимозависимые. Поэтому  $RdT$ , как дифференциал двух функций, записывается следующим образом  $RdT = d(Pv) = Pdv + vdP$ , где  $P$  и  $v$  — переменные величины.

## 5. ЧАСТНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

В уравнении  $y = ax$ ,  $a$  — тангенс угла наклона. При небольших отрезках это выражение можно записать следующим образом:  $\Delta y = (dy/dx) \Delta x$ .

Для нелинейных уравнений приближение тем лучше, чем меньше  $\Delta x$ . Приведенный способ написания оправдывает себя на практике, когда анализируются функции нескольких переменных, связанных между собой общей зависимостью. Рассмотрим следующий пример (рис. 6). Произвольное перемещение точки на геометрической поверхности в системе координат  $x, y, z$  можно упорядочить, как перемещение, происходящее последовательными этапами. На первом этапе происходит изменение  $z$  от изменений  $x$ , что записывается следующим образом:  $dz = (\partial z/\partial x)_y dx$ .

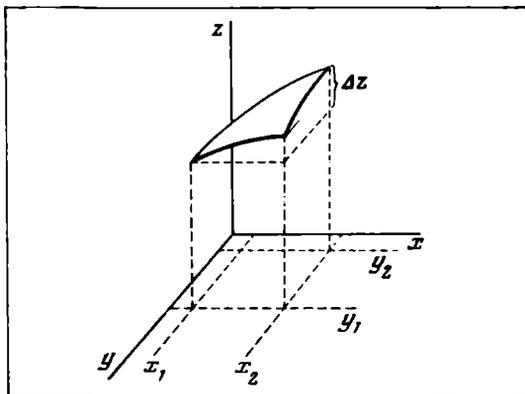


Рис. 6.

Индекс  $y$  указывает, что эта зависимость рассматривается не во всем диапазоне поверхности, а только в плоскости  $x-z$ , проходящей через то значение  $y$ , откуда началась движение точки по поверхности. Второй этап — при постоянном  $x$  производится вычисление приращения  $z$  от  $y$  по соответствующему тангенсу угла:  $dz = (\partial z/\partial y)_x dy$ .

Из рис. 6 очевидно, что общее приращение будет равно сумме этих частных приращений:  $dz = (\partial z/\partial x)_y dx + (\partial z/\partial y)_x dy$ . Точный результат изменения  $z$  в конечных отрезках можно получить тогда, когда известно решение частных производных.

Рассмотрим следующий пример:  $v = f(P, T)$ . Это значит, что объем может изменяться, как функция давления и температуры  $dv = (\partial v/\partial P)_T dP + (\partial v/\partial T)_P dT$ . Оценим каждую частную производную, исходя из уравнения Клапейрона—Менделеева  $Pv = RT$ . Первая частная производная берется при постоянной температуре. Учитывая это, по известному уже правилу получаем  $v = RTP^{-1}$ ;  $(\partial v/\partial P)_T = -RT/P^2 = -RT/P^2$ .

Аналогично для второй производной  $(\partial v/\partial T)_P = R/P$ . Подставим эти значения в общее выражение  $dv = -(RT/P^2)dP + (R/P)dT$ . После небольших преобразований приходим к следующей зависимости:  $RdT = Pdv + vdP$ . Мы пришли к результату дифференцирования уравнения, состоящего из произведения двух функций.

## 6. ЧАСТНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ВТОРОГО ПОРЯДКА

На рис. 7. изображена часть поверхности, отсекаемая двумя параллельными плоскостями  $y_1, y_2$  и  $x_1, x_2$ . В плоскости  $y_1$  след поверхности дает линию, тангенс угла наклона которой по отношению к основанию можно определить следующим образом:

$$(\Delta z / \Delta x)_{y_1} = (z_2 - z_1) / (x_2 - x_1). \quad (11)$$

Аналогично для плоскости  $y_2$

$$(\Delta z / \Delta x)_{y_2} = (z_4 - z_3) / (x_2 - x_1). \quad (12)$$

Для любой плоскости  $y$  можно записать

$$(\Delta z / \Delta x)_y = [z_2(y) - z_1(y)] / (x_2 - x_1).$$

Из чертежа видно, что при переходе от  $y_1$  к  $y_2$  тангенс угла наклона будет испытывать изменения. Представление о величине этих изменений в какой-то одной плоскости  $x$  можно составить, взяв разность между (12) и (11) и поделив эту разность на длину отрезка, на концах которого расположены плоскости  $y_1$  и  $y_2$ :

$$\begin{aligned} \left[ \frac{(\Delta z / \Delta x)_{y_2} - (\Delta z / \Delta x)_{y_1}}{\Delta y} \right]_x &= \frac{(z_4 - z_3) - (z_2 - z_1)}{(x_2 - x_1)(y_2 - y_1)} = \frac{z_4 - z_3 - z_2 + z_1}{(x_2 - x_1)(y_2 - y_1)} = \\ &= \left[ \frac{\Delta(\Delta z / \Delta x)_y}{\Delta y} \right]_x. \end{aligned}$$

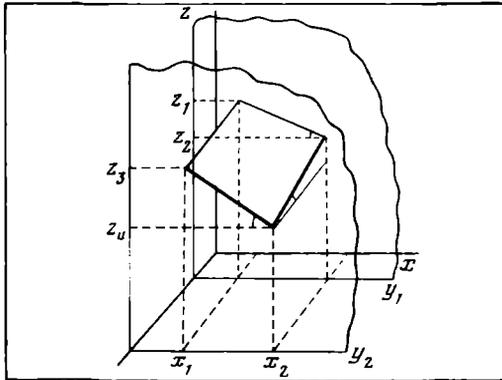


Рис. 7.

Аналогично решается задача в двух плоскостях  $x$ . Для плоскости  $x_1$

$$(\Delta z / \Delta y)_{x_1} = (z_3 - z_1) / (y_2 - y_1); \quad (\Delta z / \Delta y)_{x_2} = (z_4 - z_2) / (y_2 - y_1).$$

Изменение скорости изменения тангенса угла:

$$\left[ \frac{\Delta(\Delta z / \Delta y)_x}{\Delta x} \right]_y = \frac{(z_4 - z_2) - (z_3 - z_1)}{(y_2 - y_1)(x_2 - x_1)} = \frac{z_4 - z_3 - z_2 + z_1}{(x_2 - x_1)(y_2 - y_1)}$$

Откуда следует

$$\left[ \frac{\Delta(\Delta z / \Delta x)_y}{\Delta y} \right]_x = \left[ \frac{\Delta(\Delta z / \Delta y)_x}{\Delta x} \right]_y.$$

Переходя к бесконечно малым, получаем важную зависимость:  $(\partial^2 z / \partial x \partial y)_x = (\partial^2 z / \partial y \partial x)_y$ .

Очевидно, что смешанная производная не зависит от порядка дифференцирования. Но это справедливо лишь в том случае, когда  $x$ ,  $y$  и  $z$  взаимосвязаны (как, например, параметры  $T$ ,  $P$  и  $V$  в уравнении Клапейрона—Менделеева). Если такой связи нет, то  $(\partial^2 z / \partial x \partial y)_x \neq (\partial^2 z / \partial y \partial x)_y$ . В случае взаимозависимости переменных между собой говорят о полном дифференциале. При отсутствии такой взаимозависимости имеют дело с дифференциальным выражением Пфаффа.

Все функции состояния, взятые по определенному набору переменных, дают полные дифференциалы. Интеграл по замкнутому контуру каждой из таких функций равен нулю. Пользуясь этой особенностью функции состояния, можно вывести ряд полезных соотношений. В частности, поскольку  $G = f(T, P)$ ,  $dG = (\partial G / \partial T)_P dT + (\partial G / \partial P)_T dP$ . Так, как  $G$ -функция состояния, то  $(\partial^2 G / \partial T \partial P)_T = (\partial^2 G / \partial P \partial T)_P$ . Но  $(\partial G / \partial T)_P = -S$ , поэтому  $(\partial^2 G / \partial T \partial P)_T = -(\partial S / \partial P)_T$ ;  $(\partial G / \partial P)_T = V$ , поэтому  $(\partial^2 G / \partial P \partial T)_P = (\partial V / \partial T)_P$ .

Таким образом

$$(\partial S / \partial P)_T = -(\partial V / \partial T)_P; \text{ Еще пример } A = f(T, V);$$

$$dA = (\partial A / \partial T)_V dT + (\partial A / \partial V)_T dV.$$

$$(\partial A / \partial T)_V = -S; (\partial A / \partial V)_T = -P.$$

Из того, что  $A$  — функция состояния, следует  $(\partial S / \partial V)_T = (\partial P / \partial T)_V$ .

## 7. ЦЕПНОЕ СООТНОШЕНИЕ ЭЙЛЕРА

Если три переменных  $x$ ,  $y$ ,  $z$  связаны между собой, т.е.  $x = (y, z)$ , то  $dx = (\partial x / \partial y)_z dy + (\partial x / \partial z)_y dz$ .

Выберем частный случай, когда  $dx = 0$ . Тогда  $(\partial x / \partial y)_z dy = -(\partial x / \partial z)_y dz$ ;  $(\partial x / \partial y)_z \times (\partial y / \partial z)_x = -(\partial x / \partial z)_y$ .

Известно, что  $(\partial x / \partial z)_y = (\partial z / \partial x)_y^{-1}$ . Поэтому  $(\partial x / \partial y)_z (\partial y / \partial z)_x (\partial z / \partial x)_y = -1$ .

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсолютная температура** 11, 44  
**Автотрофные организмы** 174–176  
**Адиабатическая оболочка** 8  
**Адиабатический процесс** 29, 50–52  
— температурный градиент 110  
**Активность** 113  
— растворенной соли 128  
— иона 125, 126, 128, 129  
**Анаэробные условия** 174  
**Аэробные условия** 174  
**Аргумент** 209  
**Аридный климат**  
**Ассоциация электролитов** 126, 160, 161  
**Атмосфера** 86  
**Атмосферы масса** 94  
— состав 87, 89, 107  
— строение 94  
**Внутренняя энергия** 16, 23, 53  
**Второй закон термодинамики** 41, 48, 49  
**Газ идеальный** 11, 97–103  
— реальный 53, 97–103  
**Гетеротрофные организмы** 176  
**Гидратация минералов** 72  
**Диатермическая оболочка** 8  
**Живой организм. Механизм жизнеобеспечения** 174  
— — особенности 171  
— — физико-химические особенности среды 165  
— — энергетика жизнеобеспечения 173  
**Закон Генри** 118–120, 122  
— Гесса 60  
— Рауля 114, 115, 217  
— Сеченова 148  
— сохранения энергии 12  
**Закрытая система** 7, 8, 48, 59, 83, 106, 107, 122  
**Идеальный газ** 11, 97–103  
**Изолированная система** 8, 47, 50, 59, 106  
**Испарение** 107, 109–112  
**Изобарический процесс** 25  
**Изотермический процесс** 24  
**Изохорический процесс** 23  
**Интенсивные величины** 38, 130  
**Ионная сила** 132, 133  
**Ионы ассоциированные** 126, 160–161  
**Ионные пары** 160  
**Ионосфера** 96  
**Кислород растворенный** 149, 159  
**Количество теплоты** 14  
**Константа Генри** 118–122  
— равновесия реакции 85  
**Консументы** 176  
**Коэффициент активности индивидуальный** 133  
— — практический 126  
— — рациональный 126  
— — среднелинейный 129, 133  
— летучести 100  
— полезного действия термодинамического 42–47, 56–57  
— Сеченова 148  
**Летучесть** 100, 102  
**Максимальная полезная работа** 56, 60, 101  
**Мезосфера** 96  
**Механическое равновесие** 22, 86  
**Мольная доля** 77  
**Моляльность** 124  
**Молярность** 134  
**Мольный объем** 140–143  
**Морская вода** 146  
— — модели 160  
— — состав 147  
— — растворимость газов 147  
— — — — в гравитационном поле 151  
— — — — в температурном поле 154  
**Необратимые процессы** 41, 53  
**Нулевой закон термодинамики** 44

- Обратимые процессы 47, 52  
Окислительно-восстановительный потенциал 183  
Окружающая среда 7, 42, 48  
Органическое вещество 165  
Основное уравнение термодинамики 35  
Открытая система 8, 154–158
- Параметры состояния 10, 32  
Паратрофы 174  
Парциальное давление 77  
Парциальные величины 85  
Первый закон термодинамики 14, 17  
Полиморфные превращения 63  
Потенциал-186  
– изобарно-изотермический 59  
– стандартный окислительно-восстановительный 189  
– стандартный электродный 190  
– химический 76, 78, 85
- Поток 156  
Приращение энтропии 156, 157  
Продукты 176  
Производство энтропии 156  
Процесс 11  
– адиабатический 29, 50–52  
– изобарический 25  
– изотермический 24  
– изохорический 23  
– круговой 36, 38  
– необратимый 41, 53  
– обратимый 47, 52  
– самопроизвольный 53
- Работа 7, 9, 18, 32  
– бесполезная 60  
– в изобарическом процессе 26  
– в изотермическом процессе 25–26  
– в условиях механического равновесия 22  
– максимальная полезная 56, 60, 101
- Равновесие гетит–гематит 72  
– гипс–ангидрит 72–75, 199, 200, 202  
– кальцит–арагонит 61, 68, 123  
– механическое 22, 86  
– пирит–марказит 71  
– сера моноклинная – сера ромбическая 63  
– термическое 86  
– термодинамическое 8  
– химическое 83, 84, 86
- Растворы газообразные 76  
– жидкие 112  
– твердые 70, 122, 123  
– электролитов 123
- Растворимость ангидрита 199, 200  
– воды в атмосфере 104  
– газов в воде 119  
– газов в морской воде 147  
– гипса 199, 200  
– кальцита 136
- Реальный газ 53, 97–103
- Свободная энергия 59  
Связанная энергия 57, 58  
Соотношение Максвелла 53, 55  
Состояние 9  
Система 7, 42  
Стационарное состояние 157  
Стратосфера 95
- Температура 6, 18, 44  
– в океане 151
- Теплота 6  
Тепловой эффект реакции 60  
Теплоемкость 15, 61  
– зависимость от температуры 103  
– идеальных газов 27–28  
– изобарная 15  
– изохорная 15  
– компонента раствора 115, 120  
– реальных газов 28, 103
- Тепловая теорема Нернста 61  
Термодинамика в гравитационном поле 89, 151–154  
– неравновесная 156–158  
Третий закон термодинамики 60  
Тропосфера 95
- Уравнение Ван-дер-Ваальса 104, 105  
– Гиббса–Гельмгольца 71  
– Гиббса–Дюгема 81  
– Дебая–Гюккеля 133, 134  
– Дюгема–Маргулеса 116, 127  
– изотермы Вант-Гоффа 188  
– Клапейрона–Клаузиуса 76  
– Клапейрона–Менделеева 11  
– Мейера 28  
– Нернста 189  
– Пуассона 31, 50  
– состояния 9  
– статиче атмосферы 92  
– основное термодинамики 35
- Фён 112  
Феноменологический коэффициент 157  
Функция 209  
– первообразная 101, 102, 209  
– производная 101, 102, 209  
– состояния 17, 34
- Химический потенциал 76, 78, 85  
– – идеального газа 81  
– – идеального компонента раствора 114  
– – иона 125, 187

- индивидуального вещества 80, 81, 109
  - компонента в жидком растворе 112
  - стандартный 84, 117, 119, 149
- Цикл 36**
- Карно 36–38
- Число Авогадро 10, 130, 186**
- пробегов реакции 84
  - Фарадея 186
- Эвaporationы 198**
- Экстенсивные величины 38**
- Электродвижущая сила 188**
- Энергия 7, 9, 12, 32, 48**
- внутренняя 16, 23, 53
  - Гельмгольца 151
  - Гиббса 60, 64, 76, 81, 83
  - отдельных ионов 139
  - ассоциации
  - переноса 157
  - свободная 59
  - связанная 57, 58
- Энтальпия 25, 57, 58, 60**
- стандартизация 61
- Энтропия 32, 91**
- при абсолютном нуле 61
  - процесса 47, 49, 52, 55
  - системы 35, 39–41, 53, 66
- Эффект Джоуля–Томпсона 53, 98**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	3
<b>Часть I</b>	
<b>ТЕРМОДИНАМИКА . . . . .</b>	<b>5</b>
<i>Глава 1</i>	
<b>Закон сохранения энергии . . . . .</b>	<b>5</b>
Энергия и сопутствующие ей понятия. Система (5). Состояние. Уравнение состояния (9). Закон сохранения энергии (12) . . . . .	
<i>Глава 2</i>	
<b>Первый закон термодинамики . . . . .</b>	<b>14</b>
Формулировка первого закона (14). Выбор системы. Работа (18). Изохорический процесс. Внутренняя энергия (23). Изотермический процесс (24). Изобарический процесс. Энтальпия (25). Адиабатический процесс (29) . . . . .	
<i>Глава 3</i>	
<b>Энтропия . . . . .</b>	<b>32</b>
Энергия и параметры состояния системы (32). Циклы (36). Интенсивные и экстенсивные величины (38) . . . . .	
<i>Глава 4</i>	
<b>Второй, третий и нулевой законы термодинамики . . . . .</b>	<b>41</b>
Второй закон (41). Температура (44). Энтропия — критерий направленности процесса (46). Изменение энтропии при механических перемещениях (50). Расчет изменения энтропии реальных однородных веществ (53). Расчет изменения энтропии процесса при самопроизвольном его протекании (55). Максимальная полезная работа (56). Третий закон термодинамики (60) . . . . .	
Литература . . . . .	62
<b>Часть II</b>	
<b>ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ . . . . .</b>	<b>63</b>
<i>Глава 1</i>	
<b>Твердые вещества . . . . .</b>	<b>63</b>
Полиморфные превращения (63). Гидратация минералов (72) . . . . .	
<i>Глава 2</i>	
<b>Газообразные растворы . . . . .</b>	<b>76</b>
Энергия Гиббса расширяющегося газа (76). Парциальное давление. Мольная доля (77). Химический потенциал (78). Парциальные мольные величины (85) . . . . .	

### Глава 3

<b>Термодинамика атмосферы</b> . . . . .	87
Состояние атмосферы (87). Особенности применения термодинамических постулатов с учетом гравитационного поля (89). Строение атмосферы и ее масса (94). Отличия реального и идеального газов (97). Термодинамические характеристики газов (103). Растворимость воды в атмосфере (104). Условия переноса влаги атмосферы (109) . . . . .	

### Глава 4

<b>Жидкие растворы</b> . . . . .	112
Химический потенциал компонента в жидком растворе (112). Растворимость газов в воде (119). Растворы электролитов (123). Стандартные энергии Гиббса отдельных ионов (139) . . . . .	
<b>Литература</b> . . . . .	143

## Часть III

<b>ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ К ЛИТОГЕНЕЗУ</b> . . . . .	146
--	-----

### Глава 1

<b>Равновесия в океане</b> . . . . .	146
Морская вода (146). Растворимость газов в морской воде (147). Зависимость растворимости газа от гидростатического давления в гравитационном поле Земли (151). Растворимость газа в воде в температурном поле (154). Модели морской воды (160) . . . . .	

### Глава 2

<b>Геохимическая роль живых организмов</b> . . . . .	165
Физико-химические особенности среды (165). Отношение к органическому веществу (165). Особенности живого организма (171). Энергетика жизнеобеспечения (173). Механизм жизнеобеспечения (177). Организмы и физико-химические особенности среды (180) . . . . .	

### Глава 3

<b>Окислительно-восстановительный потенциал и геохимическая роль сульфидов железа</b> . . . . .	182
Окислительно-восстановительный потенциал (183). Границы устойчивости воды (190). Валентность железа в сульфидах (196) . . . . .	

### Глава 4

<b>Сульфат кальция в эвапоритовых толщах</b> . . . . .	198
Проблема эвапоритовых отложений (198). Проведение гипса и ангидрита в дистиллированной воде (199). Равновесие гипс—ангидрит в солевых растворах (200). Оценка условий образования ангидрита (202) . . . . .	
<b>Литература</b> . . . . .	206

<b>Приложение</b> . . . . .	209
-----------------------------	-----

<b>Предметный указатель</b> . . . . .	216
---------------------------------------	-----

**Михаил Федорович Стащук**  
**ТЕРМОДИНАМИКА И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ**  
**В ЛИТОЛОГИИ**

*Утверждено к печати  
Тихоокеанским океанологическим институтом  
Дальневосточного научного центра  
Академии наук СССР*

Редактор *И.Л. Ходаковский*  
Редактор издательства *А.М. Гладкова*  
Художник *Н.Н. Якубовская*  
Художественный редактор *Н.Н. Власик*  
Технический редактор *А.Л. Шелудченко*  
Корректор *Р.Г. Ухина*

Набор выполнен в издательстве  
на наборно-печатающих автоматах  
ИБ № 27924

Подписано к печати 19.11.84. Т—20411  
Формат 60 X 90<sup>1/16</sup>. Бумага офсетная № 2  
Гарнитура Универс. Печать офсетная  
Усл. печ. л. 14,0. Усл.кр.-отт. 14,2  
Уч.-изд.л. 18,1. Тираж 750 экз.  
Тип. зак. 1964. Цена 2р. 40к.

Издательство "Наука", 117864 ГСП-7  
Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90  
Ордена Трудового Красного Знамени  
1-я типография издательства "Наука"  
199034, Ленинград В-34, 9-я линия, 12

*Заказы просим направлять по одному из перечисленных адресов магазинов "Книга—почтой" "Академкнига":*

*480091 Алма-Ата, 91, ул. Фурманова, 91/97; 370005 Баку, 5, ул. Джапаридзе, 13; 320093 Днепропетровск, проспект Ю. Гагарина, 24; 734001 Душанбе, проспект Ленина, 95; 252030 Киев, ул. Пирогова, 4; 277012 Кишинев, проспект Ленина, 148; 443002 Куйбышев, проспект Ленина, 2; 197345 Ленинград, Петрозаводская ул., 7; 220012 Минск, Ленинский проспект, 72; 117192 Москва, В-192, Мичуринский проспект, 12; 630090 Новосибирск, Академгородок, Морской проспект, 22; 620151 Свердловск, ул. Мамина-Сибиряка, 137; 700187 Ташкент, ул. Дружбы народов, 6; 450059 Уфа, 59, ул. Р. Зорге, 10; 720001 Фрунзе, бульвар Дзержинского, 42; 310078 Харьков, ул. Чернышевского, 87.*