

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Г. П. Дудчик

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В 2-х частях

Часть 1. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

**Тексты лекций для студентов
химико-технологических специальностей**

Минск 2013

УДК 544.3(075.8)

ББК 24.53я73

Д81

Рассмотрены и рекомендованы к изданию редакционно-издательским советом университета

Р е ц е н з е н т ы:

заведующий кафедрой химии учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» доктор химических наук,
профессор *И. В. Боднарь*;
профессор кафедры химии Белорусского национального технического университета доктор химических наук,
профессор *В. Н. Яглов*

Дудчик, Г. П.

Д81 Физическая химия. В 2 ч. Ч. 1. Основы химической термодинамики : тексты лекций для студентов химико-технологических специальностей / Г. П. Дудчик. – Минск : БГТУ, 2013. – 276 с.

ISBN 978-985-530-242-2.

Изложены основы термодинамики и термодинамической теории химического равновесия. Подробно рассмотрены фундаментальные законы, понятия, представления химической термодинамики и химического равновесия с акцентом на их взаимосвязь, физический смысл и практический результат использования. Показана применимость фундаментальных термодинамических соотношений для предсказания и расчета условий протекания реакций в системах различной химической природы. Возможности термодинамического метода описания химических равновесий проиллюстрированы примерами решения задач с комментариями.

Предназначены для студентов, специализирующихся в области химической технологии, биоэкологии, охраны окружающей среды, в области разработки новых физико-химических методов и приборов сертификации продовольственных и промышленных товаров.

УДК 544.3(075.8)

ББК 24.53я73

ISBN 978-985-530-242-2 (Ч. 1) © УО «Белорусский государственный технологический университет», 2013

ISBN 978-985-530-229-3

© Дудчик Г. П., 2013



ВВЕДЕНИЕ В ДИСЦИПЛИНУ

ЛЕКЦИЯ 1

Перед тем как приступить к изучению физической химии, необходимо остановиться на некоторых вопросах, поясняющих содержание дисциплины, используемые ею теоретические методы исследования, а также значение физической химии для теоретического описания физико-химических явлений и для решения практических задач химической технологии.

Вот эти вопросы:

1. *Физическая химия как теоретическая основа для количественного описания физико-химических процессов промышленного производства различных продуктов и материалов с заданным набором свойств, ее роль при планировании, организации и управлении соответствующими технологическими процессами.*

2. *Что изучает физическая химия?*

3. *Какие основные разделы включает в себя физическая химия как учебная дисциплина?*

4. *Для чего нужно изучать физическую химию будущим инженерам-технологам?*

5. *Основные особенности трех теоретических методов исследования в физической химии – статистического, квантово-механического и термодинамического.*

6. *Области применения теоретических методов исследования в физической химии.*

Тема 1.1. Характеристика физической химии как учебной дисциплины, ее роль и место в системе подготовки специалистов, цели и задачи, связь с другими дисциплинами учебного плана

Современная физическая химия как учебная дисциплина завершает фундаментальную химическую подготовку выпускников технологических университетов. Она является теоретической

основой химической технологии и дает аппарат для количественного описания физико-химических процессов, протекающих в различных условиях при промышленном производстве неорганических, органических, биоорганических продуктов, а также образует научную базу для разработки новых материалов с заданным комплексом свойств.

Химические реакции, которые протекают при получении вяжущих материалов, стекла, керамики и огнеупоров, многих материалов электронной техники, лаков и красок, белковых препаратов и биологически активных веществ, реакции получения и переработки пластмасс и эластомеров, различные электрохимические процессы, используемые как для получения промышленной продукции, так и для электрохимической очистки и утилизации сырья и промышленных вод, процессы производства полиграфических материалов, тары и упаковки, защиты и реставрации печатной продукции связаны с разнообразными физическими явлениями: массо- и электропереносом, поглощением или выделением теплоты и света и др. Изучение естественной взаимосвязи химических и физических явлений и установление соответствующих закономерностей – основная задача физической химии.

С целью предсказания хода физико-химического процесса и его конечного результата физическая химия исследует строение и свойства индивидуальных веществ и их смесей, законы протекания химических и фазовых превращений, условия достижения состояний химического и фазового равновесия и энергетические эффекты, сопровождающие физико-химические превращения. Получаемая информация дает возможность планировать, организовывать и целенаправленно управлять технологическими процессами, обеспечивая оптимальные условия их проведения, в том числе с автоматическим контролем режима при помощи ЭВМ, разрабатывать и внедрять в различных отраслях народного хозяйства передовые энергоэффективные технологии на основе возобновляемых и экологически чистых источников энергии, получать продукцию с требуемыми свойствами, обеспечивать наилучшие условия эксплуатации технологического оборудования и хранения продукции, а также соблюдать нормы соответствия технологических процессов требованиям охраны окружающей среды от вредных промышленных загрязнений. Знание физической химии и ее экспериментальных методов позво-

ляет также обеспечивать контроль качества получаемой продукции и разрабатывать новые физико-химические методы и приборы сертификации продовольственных и промышленных товаров.

Все вышеперечисленные профессиональные задачи предстоит решать будущим инженерам-технологам, которые проходят подготовку в Белорусском государственном технологическом университете по специальностям 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий», 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий», 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств», 1-48 02 01 «Биотехнология», 1-57 01 01 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов», 1-57 01 03 «Биоэкология», 1-54 01 03 «Физико-химические методы и приборы контроля качества продукции», 1-47 02 01 «Технология полиграфических производств», 1-43 01 06 «Энергоэффективные технологии и энергетический менеджмент».

Если говорить о предмете физической химии в самой обобщенной форме, то можно сказать, что физическая химия занимается, в основном, рассмотрением двух групп вопросов:

1. Изучением свойств и строения вещества и отдельных частиц (молекул, атомов и ионов), из которых состоит вещество, в зависимости от их химического состава, химического строения и условий существования.

2. Изучением химического и других форм взаимодействия веществ и отдельных частиц в зависимости от их химического состава, химического строения, условий протекания процессов взаимодействия и характера внешних воздействий (температура, давление, воздействие электрического поля и др.).

Физическая химия впечатляет обширностью объектов исследования, разноплановостью изучаемых физико-химических свойств и глубиной проникновения в природу исследуемых систем. Связано это с бесконечно большим разнообразием свойств веществ и проявлением этих свойств в различных явлениях окружающего нас мира. Чтобы приблизиться к пониманию и научному описанию многочисленных и сложных реальных физико-химических процессов, необходимы различные подходы, модели, методы исследования. Вот почему физическая химия как наука (или учебная дисциплина) по своей сути является совокупностью нескольких

научных направлений, которых объединяют общие задачи, решаемые физической химией (см. п. 1 и 2), но которые различаются своими методами исследования и углом зрения, под которым рассматриваются и количественно описываются свойства веществ и характер их химического взаимодействия.

Содержание курса физической химии обычно делят на несколько основных разделов, которые характеризуют направление этой науки и выражают предмет ее изучения. Перечислим эти разделы (или отдельные научные дисциплины), объединяемые одним понятием – дисциплина «Физическая химия».

Строение вещества. В этот раздел входит учение о строении атомов и молекул и учение об агрегатных состояниях вещества. Как правило, материал этого раздела для студентов технологических вузов рассматривается в курсе «Теоретические основы химии».

Химическая термодинамика. В основе термодинамического учения лежат три фундаментальных закона и представления о внутренней энергии и энтропии. Химическая термодинамика является основой для расчета энергетических превращений, сопровождающих любой химический или физико-химический процесс, определяет количественную взаимосвязь между затратами теплоты и количеством работы, которую можно получить в соответствующих процессах, разрабатывает методы теоретического расчета тепловых эффектов, сопровождающих химические превращения вещества, дает строгие количественные критерии для предсказания возможности протекания той или иной химической реакции при заданных условиях ее проведения. Химическая термодинамика объясняет, как и почему влияют те или иные условия на степень полноты химического взаимодействия веществ, и предсказывает на основе строгих термодинамических критериев оптимальное сочетание этих условий. С помощью термодинамики можно разработать и осуществить технологический процесс эффективно (с химической точки зрения) и с наименьшими экономическими затратами, заранее отрегулировать условия так, чтобы подавить образование нежелательных побочных веществ, в том числе вредных и токсичных, загрязняющих целевой продукт и окружающую среду.

Термодинамика фазового равновесия и растворов неэлектролитов. В этом разделе изучаются фазовые превращения вещества: испарение, плавление, кристаллизация, растворение и др.

В основе теории фазового равновесия лежит фундаментальный закон термодинамической систематизации всех равновесий в гетерогенных системах, называемый правилом фаз Гиббса.

Правило фаз Гиббса позволяет интерпретировать самые разнообразнейшие случаи фазовых превращений и теоретически предсказывать особенности поведения любого вещества или смеси веществ при нагревании, охлаждении, изменении давления и химического состава отдельных фаз. Термодинамика фазового равновесия – это тот раздел физической химии, который имеет особое значение для практики, поскольку все современные химические технологии, как правило, имеют дело с многофазными и многокомпонентными системами и решают задачи выделения отдельных веществ из их смеси, очистки полученных продуктов от примесей путем кристаллизации, простой перегонки и ректификации и т. д.

Учение о растворах. В этом разделе изучается природа растворов, их внутреннее строение и важнейшие свойства, зависимость свойств растворов от концентрации, химической природы растворенного вещества и растворителя.

Электрохимия. Это химическая наука, которая изучает физико-химические свойства ионных проводников (растворов и расплавов электролитов, твердых электролитов), а также явления и процессы, протекающие с участием ионов и электронов на границах раздела фаз в электрохимических системах. Важнейшими электрохимическими системами, имеющими большое практическое значение, являются гальванические элементы и конструируемые на их основе химические источники тока.

Химическая кинетика и катализ. Изучаются скорость и механизм протекания химических реакций, влияние различных факторов (концентрация веществ, температура, действие катализатора) на скорость реакции. Информация о кинетических закономерностях протекания реакции имеет большой практический интерес, так как позволяет реализовывать реальные технологические процессы с желательной скоростью и на научной основе контролировать количество и качество вырабатываемой продукции.

Основные законы физической химии являются обобщением всех известных опытных данных и носят всеобщий, фундаментальный характер. В частности, первый закон термодинамики

занимает центральное место не только в химии, но и в механике, физике элементарных частиц, физике электромагнитных явлений, теории относительности и др., это основной принцип всей физики (как науки), техники и технологии. Методы термодинамики, одного из важнейших разделов дисциплины, позволяют исследовать любую материальную систему. Изучение физической химии показывает, что универсальные физико-химические понятия энергии и энтропии и теоретические закономерности, лежащие в основе этой науки, связывают воедино все области химии и естествознания независимо от объекта исследования и находят успешное применение для решения конкретных практических задач. Тем самым подтверждаются представления о единстве Вселенной, о возможностях ее научного познания и применения полученных знаний на практике. Именно поэтому различные разделы физической химии оказались весьма ценными и плодотворными для развития химической технологии и техники, а также для исследования естественных природных процессов.

Дисциплина «Физическая химия» формирует основу для изучения многих общепрофессиональных и специальных дисциплин, таких как «Поверхностные явления и дисперсные системы», «Теоретическая электрохимия», «Общая химическая технология», «Теплотехника химических производств», «Радиохимия» и др.

Таким образом, целью изучения физической химии является:

- получение фундаментальных химических знаний, необходимых для последующего освоения дисциплин специализации;
- формирование научного мировоззрения и химического мышления, которые позволят будущему специалисту выбирать или разрабатывать оптимальный, научно обоснованный способ решения конкретной производственной или научно-технической проблемы.

Тема 1.2. Теоретические методы исследования в физической химии

В зависимости от природы исследуемых объектов и явлений, поставленных целей и задач исследования физическая химия использует множество разнообразных экспериментальных методов. Что касается теоретических методов исследования, которые нахо-

дятся применению в различных разделах физической химии, то все их можно разделить на три группы: статистический, квантово-механический и термодинамический методы.

Статистический метод основан на представлении об изучаемой системе как совокупности очень большого числа объектов (частиц), поведение которых подчиняется статистическим (вероятностным) законам. Как известно, теория вероятности – это законы больших чисел, следовательно, к веществу, состоящему из микрочастиц, количество которых исчисляется числом Авогадро (порядка 10^{23} частиц), вполне применимы законы вероятности.

В настоящее время статистический метод исследования свойств вещества получил большое развитие при описании закономерностей поведения газообразных веществ – систем, в которых межмолекулярное взаимодействие отсутствует (идеальные газы) либо развито в незначительной степени. Основываясь на законах статистической механики, можно *количественно* описать тепловое, или хаотическое, неупорядоченное движение газообразных частиц и определить свойства газов и их зависимость от условий существования газообразного вещества.

На основе статистического метода исследования в конце XIX в. зародился и к настоящему времени сформировался важный раздел термодинамики – *статистическая термодинамика*. Основоположник статистической термодинамики – выдающийся австрийский физик Людвиг Больцман (1844–1906). В рамках статистической термодинамики разработаны методы расчета важнейших термодинамических характеристик различных веществ в газообразном состоянии (теплоемкости, внутренней энергии, энтропии и др.) на основе экспериментальных данных о вращательных, колебательных и электронных спектрах веществ. Этими методами удается получить количественную информацию о поведении вещества в области очень высоких температур, при которых практически невозможно проведение эксперимента. Учитывая, что современная техника часто имеет дело с процессами, протекающими в экстремальных условиях (взрывные реакции, горение топлива в ракетах-носителях космических аппаратов и др.), следует признать особую практическую ценность методов статистической термодинамики на современном уровне развития человеческой цивилизации.

Квантово-механический, или **микроскопический**, **метод** исследования – это метод количественного описания свойств вещества и его превращений на основе представления о свойствах и закономерностях поведения отдельных частиц, составляющих вещество. Этот теоретический метод исследования является как бы взглядом «изнутри» на вещество. В основе метода лежит уравнение Шредингера, в количественной форме выражающее идею о двойственной (молекулярно-волновой) природе микрочастиц. Соответствующий раздел науки называется квантовой механикой (1926) и представляет собой одну из важнейших составляющих современной физики. Родоначальниками квантовой механики являются Де Бройль, Гейзенберг, Планк, Шредингер. В физической химии методы квантовой механики применяются в учении о строении атомов и молекул, о химической связи в отдельных молекулах, металлах, других кристаллических веществах, при изучении глубинного механизма протекания химических реакций и др.

В принципе квантово-механический метод позволяет установить любые свойства вещества, исходя из знания свойств отдельных частиц. Однако на практике точное решение уравнения Шредингера возможно лишь для самых простых систем, например для молекулы водорода. При переходе к более сложным системам, в которых наблюдается даже небольшое взаимодействие частиц, метод дает приближенные результаты. Кроме того, следует иметь в виду, что решение этого, такого простого по виду, уравнения требует огромного объема вычислительной работы даже при наличии современной компьютерной техники. Тем не менее, независимо от этих трудностей, возможно, преодолимых в перспективе хотя бы частично, квантовая механика представляет собой фундамент современной физики, объясняя окружающий нас мир на основе самых современных представлений о свойствах вещества.

Термодинамический метод – это наиболее общий и наиболее мощный метод исследования веществ и их химических превращений. Его сила основана на том, что он не требует знания информации о поведении отдельных частиц, составляющих исследуемое вещество. Термодинамическое описание вещества вообще не нуждается в представлении об атомах, молекулах, ионах, что, на первый взгляд, кажется весьма странным. Термодинамика объясняет поведение исследуемой системы на основе информации о ряде мак-

роскопических свойств системы, таких как давление (P), объем (V), температура (T), состав фаз и некоторые другие. Безусловно, экспериментально получать данные об этих свойствах намного проще, чем о свойствах огромного числа отдельных, взаимодействующих между собой частиц вещества. В этом – большое преимущество термодинамического метода по сравнению с другими теоретическими методами исследования. Следует добавить, что термодинамический метод применим к любым естественным или искусственно созданным человеком объектам, с его помощью можно понять многие природные процессы и многообразные явления окружающего нас мира на всех уровнях развития материи – от химического и биологического до космологического, если иметь в виду происхождение и эволюцию нашей Вселенной.

В заключение не будет лишним вернуться к началу данной темы и отметить, что рассмотренные теоретические методы исследования в совокупности с многочисленными экспериментальными методами физической химии используются для достижения основной цели – установления закономерностей химического и других форм взаимодействия веществ и отдельных частиц в зависимости от их химического состава, химического строения, а также от условий протекания процессов взаимодействия и характера внешних воздействий, с целью создания научной базы для разработки различных направлений современной технологии и техники.



ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

ЛЕКЦИЯ 2

Изучив материал этого раздела, вы усвоите следующие вопросы:

1. *Что означает термин «термодинамика»?*
2. *Какое отношение к возникновению термодинамики как науки имеет паровой двигатель?*
3. *Какова роль Сади Карно в истории возникновения термодинамики?*
4. *Как проходил начальный этап развития термодинамики – разработка фундаментальных понятий энергии, теплоты, работы, энтропии и открытие законов термодинамики ее основоположниками С. Карно, Дж. Джоулем, Р. Майером, У. Томсоном (Кельвином) и Р. Клаузиусом?*
5. *Общие формулировки и содержание двух фундаментальных законов естествознания – первого и второго законов термодинамики. Универсальный характер законов термодинамики.*
6. *Что изучают техническая и химическая термодинамика, каково значение термодинамики для современной технологии?*
7. *Особенности термодинамического метода исследования веществ и их физико-химических превращений.*
8. *Основные понятия, которыми оперирует химическая термодинамика: термодинамическая система, термодинамические свойства системы (параметры системы), состояние системы, окружающая среда, термодинамический процесс и др.*
9. *Смысл фундаментальных понятий термодинамики: внутренней энергии, теплоты, работы; принципиальное различие между внутренней энергией как характеристикой состояния и теплотой и работой как характеристиками процесса.*
10. *Понятия функции состояния (свойства вещества, системы) и функции процесса.*
11. *Математические выражения первого закона термодинамики в дифференциальной и интегральной формах, их формулировки.*

12. Термодинамическое доказательство принципиальной невозможности существования вечного двигателя первого рода – периодически действующего устройства, в котором работа могла бы совершаться без затраты теплоты.

13. Работа объемная и полезная. Два вида полезной работы, представляющие интерес для химической технологии – работа по переносу заряда в электрическом поле и работа по изменению площади поверхности дисперсной фазы в дисперсионных средах.

14. По формулам для расчета объемной и полезной работы вы научитесь определять величину работы расширения идеального газа против постоянного внешнего давления и в вакуум, а также величину работы, которую требуется совершить, чтобы диспергировать (раздробить) вещество до высокой степени дисперсности.

В конце раздела предложены вопросы по практическому применению основных идей, вытекающих из первого закона термодинамики. Они будут полезны для самостоятельной оценки степени усвоения учебного материала.

Тема 2.1. Краткая история зарождения термодинамики. Предмет термодинамики

Термодинамика изучает любую материальную (или воображаемую, гипотетическую) систему, лишь бы процессы в ней сводились к взаимным превращениям *теплоты* и *работы*. Термин «термодинамика» в переводе с греческого языка и отражает эту взаимосвязь: греческое слово «терме» означает «теплота», «динамика» – это «работа» или «сила». Впервые термин «термодинамика» (вначале слово писалось через дефис – «термо-динамика») появился в 1854 г. в статье одного из основоположников термодинамики – английского физика Уильяма Томсона (1824–1907), более известного в науке под фамилией Кельвин (абсолютная шкала температур Кельвина). Заслуживает внимания тот факт, что титул лорда Кельвина был получен физиком от английской королевы Виктории за выдающиеся научные заслуги.

Как научная дисциплина термодинамика оформилась ко второй половине XIX в., но история зарождения термодинамики

началась раньше, во времена Французской революции (1789–1794) и наполеоновских войн. Еще во второй половине XVIII в. английский инженер Джеймс Уатт (1736–1819) изобрел тепловой поршневой двигатель, в котором механическая работа производилась за счет теплоты нагретого водяного пара. Вскоре двигатель Уатта стал служить основным механизмом для получения энергии, его применение в Англии позволило достичь невиданной ранее производительности при добыче угля, во многих сельскохозяйственных и промышленных производствах и совершило настоящую революцию на транспорте. Англия стала первой страной в Европе, в которой появились паровозы.

Наполеоновские войны, охватившие большинство стран Западной Европы и Россию и унесшие жизни миллионов людей, имели и другие последствия – невиданное ранее перемещение народов на европейском континенте давало возможность просвещенным умам непосредственно наблюдать и оценивать уровень промышленных, политических и социальных достижений воюющих государств и делать соответствующие выводы, способствовали не только распространению идей Французской революции о совершенном политическом и социальном устройстве общества, но также укреплению буржуазии с ее духом предпринимательства, а следовательно, и развитию промышленного производства. После наполеоновских войн паровозы и паровые машины в большом количестве появляются во всех европейских странах.

Современники отмечали, что паровые машины, особенно паровозы, очень сильно повлияли на умы людей. Однако к тому времени еще не было понятным, каким образом добиться наиболее эффективной работы парового двигателя, более того, не была решена природа теплоты и не установлена связь между теплотой и работой.

В 1824 г. французский инженер Сади Карно (1796–1832), воспитанник Политехнической школы, в которой преподавали и учились выдающиеся французские математики и физики, опубликовал свою знаменитую книгу «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу», в которой изложил результаты собственных исследований о работе паровых двигателей. Наблюдая события, последовавшие за Французской революцией, и анализируя причины поражения Наполеона, Карно пришел

к выводу, что одной из причин поражения Франции явилось ее отставание в промышленном производстве. В то же время Англия, наиболее развитая европейская страна, заметно опередила Францию и другие государства Европы в использовании энергии водяного пара. Карно видел в паровой машине то универсальное устройство, которое способно существенно расширить экономические возможности общества и способствовать его процветанию.

Карно глубоко проанализировал условия работы и пути совершенствования паровых машин и установил, что преобразование теплоты в механическую работу неизбежно связано с определенными потерями энергии. Потеря энергии – это та дань, которую человек вынужден отдавать окружающей среде в процессе преобразования теплоты в работу. Ее размер зависит от соотношения температур нагревателя и холодильника, при которых работает двигатель. Поэтому, как установил Карно, существует верхний предел эффективности парового двигателя (то, что сейчас называют его коэффициентом полезного действия). Впоследствии, к концу XIX в., был выявлен общий принцип, которому подчиняются преобразования любых видов энергии, в какой бы форме они не происходили: превращение *неупорядоченного движения* (теплота) в *упорядоченное движение* (работа), происходящее в любой системе (тепловой двигатель, химическое взаимодействие, живой организм), связано с неизбежными потерями (диссипацией) энергии.

В 40-х гг. XIX в. английский ученый Джеймс Джоуль (1818–1889) на основе своих превосходно выполненных экспериментов показал, что теплота в различных тепловых и механических процессах *не сохраняется*, или, как полагали ранее, в том числе и Карно, не является неким веществом без массы (теплородом), запас которого в любом материальном объекте является постоянным. Другими словами, теплота характеризует процесс, но не состояние системы. Тщательные опыты Джоуля количественно подтвердили взаимопревращаемость теплоты и работы и позволили ему рассчитать механический эквивалент теплоты (МЭТ). Численное значение МЭТ зависит от выбора единиц измерения теплоты и работы. Если теплота измеряется в калориях, то МЭТ равен 4,184 Дж, что означает: количество теплоты, равное 1 калории, может быть превращено в работу, равную 4,184 джоуля. В настоящее

время и теплота, и работа измеряются в одинаковых единицах – джоулях, поэтому МЭТ равен единице: во всех круговых процессах, когда теплота превращается в работу, тратится количество теплоты, равное полученной работе и, наоборот, при затрате той же работы получается то же количество теплоты.

Благодаря работам Джоуля и Кельвина, их размышлениям о природе теплоты и о взаимном превращении теплоты в работу на центральное место в физике выдвинулось понятие *энергии*. Фундаментальное понятие энергии позволило рассматривать с единой точки зрения все известные процессы и явления. И, что самое важное, именно энергия, а не теплота, оказалась тем свойством любого материального тела, величина которого в циклических процессах *сохраняется*. Данное обобщение (или ***первое начало термодинамики***) явилось основополагающим открытием середины XIX в. Много лиц участвовало в открытии первого начала, но самая большая заслуга в этом научном достижении принадлежит Джоулю, Кельвину и выдающемуся немецкому физику-теоретику Рудольфу Клаузиусу.

Клаузиус (1822–1888) был современником Кельвина и Джоуля. Все трое принадлежали к поколению, следующему за поколением Карно, и, как и другие сильные умы позапрошлого столетия, были поглощены решением совершенно новых вопросов, которые ставила перед ними современная им физика и новая зарождающаяся наука – термодинамика.

Опираясь на исследования Карно, Клаузиус развил его идеи, отчетливо обрисовал круг проблем, стоявших тогда перед термодинамикой, окончательно «похоронил» теплород, ввел фундаментальное понятие *энтропии* и впервые сформулировал всеобщий принцип, получивший название ***второго начала термодинамики***. Суть второго начала термодинамики заключается в том, что все естественные, или самопроизвольные, процессы являются *однонаправленными*, т. е. *необратимыми*. Весь многовековой человеческий опыт является подтверждением этого принципа: горячие тела, предоставленные сами себе, постепенно охлаждаются, однако холодные тела никогда не нагреются, если только не получат от окружающей среды порцию теплоты; активный металл цинк вытеснит менее активный металл медь из раствора медной соли, например медного купороса CuSO_4 , но обратная реакция сама по се-

бе никем не наблюдалась, и т. д. В этом проявляется одно из основных свойств нашей природы – *необратимость протекающих в ней процессов*.

Паровая машина оказалась тем устройством, в работе которого этот фундаментальный принцип и тесно связанная с ним неизбежность потери части энергии при превращении теплоты в работу проявляются наиболее выразительно. Поэтому не будет преувеличением сказать, что паровой двигатель можно считать «родоначальником» современной термодинамики.

Итак, заключая эту тему, еще раз вспомним имена выдающихся ученых, основоположников термодинамики: Карно в своей гениальной работе, как отмечали его последователи, заложил основы новой науки, Джоуль укрепил представление о взаимном превращении теплоты и работы, лишил теплоту статуса сохраняющегося свойства системы и путем точных и остроумных измерений определил механический эквивалент теплоты, что было равносильно введению в науку первого начала термодинамики и связанного с ним понятия энергии. Результаты работ Джоуля были обобщены Кельвином, Клаузиус ввел в науку представление о другом фундаментальном свойстве материальных тел – энтропии и сформулировал второе начало термодинамики. Так родилась термодинамика – одно из величайших достижений человеческого интеллекта.

ЛЕКЦИЯ 3

Тема 2.2. Общие формулировки первого и второго законов термодинамики и их обсуждение.

Фундаментальное понятие энергии.

Еще раз о предмете термодинамики.

Что изучает химическая термодинамика?

Термодинамика основана на небольшом числе утверждений, которые вытекают из практического человеческого опыта. Эти принципиальные утверждения носят названия начал (или законов) термодинамики. Они представляют собой фундаментальные законы и, как и все другие всеобщие законы естествознания, являются *постулатами*. Постулат – утверждение, которое нельзя доказать

теоретически. Например, постулатами являются законы сохранения материи и сохранения заряда.

Многовековой опыт человеческой цивилизации говорит о том, что вещество не зарождается «из ничего» и не исчезает бесследно и что в любом процессе с участием заряженных частиц величина заряда сохраняется. Однако попытки доказать эти очевидности заранее обречены на неудачу. Так устроена наша природа, и человек, наблюдая ее явления, анализируя их и формулируя наиболее общие закономерности проявления свойств окружающего мира, научился использовать их в своих практических целях, имея в виду, что наиболее фундаментальные законы недоказуемы. Очень важным тезисом в данном контексте является следующая мысль: не следует опасаться, что принципиально недоказуемые всеобщие законы природы не являются точными, напротив, до сих пор не было обнаружено ни одного расхождения вытекающих из них следствий с экспериментом. Сказанное в полной мере относится к законам термодинамики.

Термодинамика основывается на двух основных принципах, которые носят названия ***первого и второго законов термодинамики***. Первый закон термодинамики утверждает постоянство энергии в замкнутых системах, не обменивающихся с окружающим миром веществом, теплотой и работой. Второй закон определяет направление протекания самопроизвольных процессов и самым тесным образом связан с понятием энтропии.

Говоря о принципах термодинамики, мы хотим подчеркнуть их всеобщность, фундаментальность. Они являются обобщением всех известных опытных данных и вытекают из допущения о единстве природы. Это очень важный момент.

Нужно ли задавать себе вопрос о том, едина ли природа? Очевидно, это излишне, так как вся история развития научного познания мира, история наблюдений и обобщений убеждает нас в единстве Вселенной. Различные части Вселенной «не безразличны» по отношению друг к другу, они связаны между собой бесконечным множеством нитей-взаимодействий и в этом взаимодействии проявляют себя как составляющие единого целого. Термодинамика как нельзя лучше отражает общее единство явлений природы. «Во всей физике нет ни единого уголка, не исследованного ею; она захватила химию; термодинамике мы обязаны теорией гальваниче-

ского элемента. Повсюду царят одни и те же законы, повсюду под кажущимся разнообразием мы открываем принцип Карно или второе начало термодинамики и удивительное по своей абстрактности понятие энтропии, которое имеет столь же универсальный характер, как и понятие энергии».

Эти строки были написаны выдающимся французским математиком и мыслителем Анри Пуанкаре в начале XX в. (Пуанкаре А. О науке. М.: Наука, 1983). Теперь, по прошествии века, мы можем добавить, что термодинамическая теория работает в информатике, астрофизике, космологии, биологии и других областях знаний. Методами термодинамики можно изучать *любую* материальную систему, а в одной и той же системе этими методами можно исследовать различные ее стороны. Выбор объектов для термодинамического исследования безграничен.

Первый закон термодинамики по своей сути является законом сохранения энергии и входит в число более чем десятка других *фундаментальных законов сохранения*, среди которых: сохранение материи, сохранение полного импульса, сохранение электрического заряда и др.

Закон сохранения энергии занимает центральное место в механике, теории относительности, термодинамике, физике электромагнитных явлений, в атомной и ядерной физике, физике элементарных частиц и т. д. Другими словами, это основной принцип всей физики (как науки), техники и технологии.

Первый закон термодинамики накладывает строгие ограничения на возможности практического преобразования и использования энергии. Именно он строго доказывает невозможность существования каких-либо вечных двигателей, черпающих энергию из «ничего».

При ограниченных ресурсах энергии и при очень больших энергетических запросах человека проблема энергии на современном этапе развития общества превратилась в социально-экономическую проблему, самым тесным и непосредственным образом связанную с множеством технологических вопросов. Чтобы решать эти вопросы, требуется иметь четкое и ясное представление о том, что такое энергия, как она производится и преобразуется; каково место энергетических эффектов в процессах химических превращений веществ.

Энергия – важнейшая физическая величина, которая связывает в единое целое все явления природы. Однако это утверждение не является определением энергии, оно лишь констатирует факт универсальности понятия «энергия».

Для нас понятие энергии представляется вполне ясным только на интуитивном уровне: энергия – это способность совершать ту или иную работу. В учебниках по физике и физической химии можно прочесть, что энергия – это общая количественная мера движения и взаимодействия всех видов материи (Ф. Энгельс). Здесь выражена мысль о том, что любая форма движения, любой тип взаимодействия в природе имеют нечто общее – энергию и могут быть описаны на основе этого единого для всей материи свойства. Но и это хорошо известное утверждение не дает указаний на то, что же такое энергия. Все наши попытки найти в литературе определение энергии будут обречены на неудачу – факт, нередко ставящий в тупик начинающих изучать физику или термодинамику. Поначалу это может показаться еще более непонятным по той причине, что для различных видов энергии существуют способы ее количественного выражения через параметры, характерные для данной конкретной формы движения, в соответствующих специфических единицах. Например, кинетическая энергия тела с массой m и скоростью движения V вычисляется по формуле $E = mV^2 / 2$; потенциальная энергия покоящегося на высоте h тела с массой m – по формуле $E = mgh$; энергия взаимодействия двух электрических зарядов q_1 и q_2 , находящихся на расстоянии r , определяется выражением $E = -k_0(q_1q_2) / r$ и т. д.

В каждом таком конкретном случае мы ясно видим, что такое энергия, и можем рассчитать ее величину, но найти общее определение энергии невозможно. Оказывается, что эта ситуация повторяется для всех фундаментальных физических величин. Действительно, не существует общего определения таких понятий, как «масса», «электрический заряд» и т. п. Представления об этих неотъемлемых свойствах материи выводятся только при рассмотрении тех или иных законов взаимодействия, в которых они наиболее отчетливо проявляются. Например, понятие об электрическом заряде выводится на основе закона Кулона, отражающего электромагнитный тип взаимодействия вещества. Что касается определения этой физической величины, то оно сводится к следующе-

му весьма общему утверждению: «Электрический заряд – внутренняя характеристика элементарной частицы, определяющая ее электромагнитное взаимодействие. Вся совокупность электрических и магнитных явлений есть проявление существования, движения и взаимодействия зарядов» (Орир Дж. Физика. М.: Мир, 1981). Такое фундаментальное свойство заряда, как его знак, определяется следующим образом: «Заряд наэлектризованной стеклянной палочки назвали положительным; смоляной (янтарной) палочки – отрицательным» (Физика. Большой энциклопедический словарь. 4-е изд. М.: БСЭ, 1999). Заметим, что еще в Древней Греции знали, что заряды, возникающие при трении стекла о шелк и при трении эбонита о мех, взаимно притягиваются.

Очевидно, что во всем этом проявляется очень важная особенность природы – невозможность (или необязательность?) определения в общем виде физических величин, образующих фундамент наших представлений о физической картине мира.

Обратив внимание на этот принципиальный момент, мы приведем формулировку закона сохранения энергии, или первого закона термодинамики, автором которой является А. Пуанкаре: «Принцип сохранения энергии означает, что существует *нечто*, что остается постоянным и что мы можем назвать энергией». «Значит ли это, – замечает Пуанкаре, – что рассматриваемый принцип лишен смысла, что он обращается в тавтологию? Нисколько: он означает, что различные вещи, которым мы даем наименование *энергии*, связаны истинным сродством; он утверждает между ними реальное отношение».

Остается только добавить, что невозможность сформулировать в общем виде понятие энергии и, более того, невозможность определения ее абсолютной величины (о чем мы будем говорить дальше), запасенной в той или иной исследуемой системе, не мешало человеку научиться использовать различные энергетические процессы для своих практических нужд. Немецкий физик и врач Роберт Майер, внесший неоценимый вклад в утверждение в науке первого закона термодинамики, 150 лет тому назад написал, имея в виду энергию: «Изучать силу в ее различных формах, исследовать условия ее превращения (метаморфоз) – такова единственная задача физики» (Цит. по кн.: Кричевский И. Р. Понятия и основы термодинамики. М.: Химия, 1970. С. 97).

На протяжении всех последующих лет эта задача весьма успешно решалась с помощью термодинамической теории.

Выше уже говорилось о том, что второй закон термодинамики определяет однонаправленность процессов, или фундаментальную асимметрию всех самопроизвольных процессов. Дадим одну из формулировок этого закона: «Все процессы в природе развиваются в определенном направлении. Самопроизвольные процессы в замкнутых (или изолированных) системах всегда протекают так, что из всех возможных конечных состояний достигается такое, которое характеризуется максимальной неупорядоченностью».

В этой формулировке в скрытой форме присутствует представление о еще одном фундаментальном свойстве материи – *энтропии*, величина которой характеризует степень неупорядоченности, хаотичности того состояния, в котором пребывает исследуемая система. Таким образом, второй закон термодинамики утверждает о неизбежном возрастании энтропии в самопроизвольном процессе.

Первый закон термодинамики носит абсолютный характер – он справедлив и для отдельной микрочастицы, и для каких угодно огромных по размеру материальных объектов. Второй закон термодинамики также не знает исключений, однако область его применимости – это объекты, содержащие очень большое число частиц (порядка 10^{23}). Он носит статистический, или вероятностный, характер и отражает фундаментальную особенность строения вещества нашей Вселенной – его корпускулярную структуру.

Принципы термодинамики выполняются независимо от конкретной природы тел, образующих систему. Поэтому закономерности и соотношения между химическими и физико-химическими свойствами, к которым приводит термодинамика, имеют *универсальный, абсолютно общий характер*.

Переходя от законов термодинамики к предмету ее исследований, можно сказать, что термодинамика – это совокупность многочисленных следствий и соотношений, вытекающих из первого и второго законов термодинамики.

Как мы уже видели, вначале термодинамика изучала взаимные превращения теплоты и механической работы. Затем, после открытия электрической энергии, энергии ядерных превращений, энергии химической реакции предметом термодинамики стало

изучение взаимных превращений различных форм энергии. Со времени своего возникновения эта научная дисциплина пережила бурный подъем и в настоящее время является теоретической основой для расчета всех (любых) энергетических процессов, протекающих в природе.

Взаимные превращения теплоты и механической энергии (так нередко называют механическую работу) изучает **техническая термодинамика**, или **теория тепловых машин**.

Химическая термодинамика – это наука, которая применяет законы термодинамики к химическим или физико-химическим системам. Она изучает взаимные превращения различных видов энергии в этих системах и является теоретической основой для описания всех энергетических процессов, имеющих место в современной химической технологии.

Условно химическую термодинамику разбивают на две области:

– учение о химическом равновесии, или равновесии химических реакций;

– учение о фазовом равновесии, или учение о процессах перехода вещества из одной фазы в другую.

Основные вопросы, на которые дает ответ химическая термодинамика, следующие:

1) в каком направлении могут идти химические реакции или фазовые переходы при заданных состояниях веществ или внешних условиях?

2) какие факторы и каким образом влияют на свойства исследуемых систем и на положение химического или фазового равновесия?

Как видим, это именно те вопросы, которые ставит перед собой человек с тех пор, как он начал на научной основе получать интересующие его вещества, материалы, продукты.

Итак, термодинамика как научная дисциплина возникла тогда, когда появилась необходимость создать теорию тепловых машин, т. е. необходимость дать ответ на сугубо практический вопрос о том, как добиться максимальной производительности теплового двигателя. Имея в виду и успешно решая насущные проблемы производства, творцы термодинамики сделали революционные научные открытия – установили фундаментальный закон сохранения и превращения энергии и второй закон термодинамики,

указывающий направление самопроизвольного развития процессов превращения энергии, объяснили природу теплоты, ввели в науку понятие энтропии, разработали термодинамический метод исследования материальных объектов. На этом пути термодинамика превратилась в одну из самых абстрактных теорий, в основе которой лежат не только великие идеи, имеющие всеобщее приложение, но и серьезный математический аппарат. По этому поводу выдающийся американский ученый Джозайя Уиллард Гиббс (1839–1903) писал, что термодинамика имеет прочные основы, ясные понятия и четкие границы. А дальше произошло весьма любопытное явление – эта абстрактная наука, оперирующая множеством идеализированных понятий и моделей, оказалась именно тем, что дает человеку наилучшую, реальную возможность получить и применить на практике знания, без которых нельзя представить современную технологию. Таким образом, термодинамика вернулась к своим истокам и к своему предназначению.

В заключение этой темы приведем слова Эйнштейна о термодинамике: «Теория производит тем большее впечатление, чем проще ее послышки, чем различнее явления, между которыми она устанавливает связь, чем обширнее область ее применения. Отсюда глубокое впечатление, которое произвела на меня термодинамика. Она – единственная физическая теория универсального содержания, относительно которой я убежден, что в пределах применимости ее основных понятий она никогда не будет опровергнута» (Цит. по кн.: Кричевский И. Р., Петрянов И. В. Термодинамика для многих. М.: Педагогика, 1975. С. 157).

ЛЕКЦИЯ 4

Тема 2.3. Особенности термодинамического метода исследования. Основные понятия термодинамики

Термодинамика и термодинамический метод исследования вещества имеют следующие отличительные черты:

1. В рамках термодинамики не рассматривается атомная структура материи (для термодинамики атомы, молекулы, ионы и другие микрочастицы как бы не существуют).

2. Термодинамический метод описания явлений основан на использовании величин, имеющих смысл только для макроскопических систем. Эти макросвойства, относительно легко определяемые опытным путем, называются *параметрами состояния*.

Говоря о параметрах состояния, нужно иметь в виду следующее. Любую систему можно подвергнуть трем типам воздействий:

– *механическое воздействие*, при котором изменяется давление (объем) системы;

– *тепловое воздействие*, приводящее к изменению температуры системы;

– *химическое воздействие*, заключающееся в изменении относительного содержания какого-либо вещества в одной или нескольких фазах системы.

Поэтому классическими термодинамическими параметрами, с помощью которых выражаются свойства равновесных макроскопических систем, являются давление (P), объем (V), температура (T) и химический состав каждой отдельной фазы системы. Давление и объем являются, как известно, взаимосвязанными величинами, однако давление в эксперименте определить намного проще по сравнению с объемом, поэтому в подавляющем большинстве случаев параметрами термодинамической системы являются P , T и составы фаз.

Состав отдельной равновесной фазы часто называют фазовым составом, подразумевая под ним концентрацию каждого отдельного вещества в данной фазе. Удобнее всего фазовый состав выражать в молярных долях i -го компонента. Молярная доля x_i – это отношение количества молей n_i i -го компонента к общему количеству молей $\sum n_i = n$ всех компонентов:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}. \quad (2.3.1)$$

Часто молярную долю выражают в молярных процентах:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} 100\%. \quad (2.3.2)$$

Значение x_i для фаз, в которых содержится два или более компонентов, очевидно, меньше 1 (или 100 мол. %).

Чтобы однозначно определить состояние системы, из числа ее многих макроскопических параметров достаточно выбрать несколько. Сколько параметров и какие именно однозначно определяют состояние системы – зависит от природы системы и характера внешних воздействий. Например, для описания простейших систем – газов или жидкостей при отсутствии внешних электрических, магнитных и других полей достаточно знать два из трех свойств P , T , V : P и T , V и P или T и V (так как каждый из трех параметров можно выразить как функцию двух других). В ряде случаев параметрами состояния являются электрический потенциал, напряженность магнитного поля и др.

Термодинамические соотношения, включающие в себя параметры состояния, по определению не зависят от специфической природы исследуемой системы и не предполагают необходимости знания свойств отдельной частицы конкретного вещества. Но при этом они строго количественно предсказывают поведение исследуемых реальных систем в заданных условиях.

Относительная простота математического аппарата термодинамики, высокая точность ее теоретических выводов и отсутствие необходимости изучать сложные взаимодействия микрочастиц и структуру материи делают термодинамический метод наиболее мощным и результативным по сравнению с другими методами исследования вещества.

3. Основные понятия термодинамики, хотя они и выводятся из опытных данных и наблюдений, очень абстрактны. Хороший пример сказанному – энтропия. В этой абстрактности термодинамических представлений заключена определенная трудность усвоения термодинамической теории, и эту проблему следует заранее иметь в виду всем, кто приступает к изучению термодинамики. Однако, чтобы усвоить идеи термодинамики, можно ограничиться относительно небольшим числом основных уравнений. У них, как мы увидим далее, простая математическая структура, но очень богатое и глубокое содержание.

Продолжим знакомство с основными понятиями термодинамики.

Поскольку невозможно одновременно дать описание всего окружающего нас мира, наблюдатель вынужден концентрировать свое внимание только на отдельных частях Вселенной, которые в

состоянии изучить. Таким образом и познается мир – путем поочередного исследования его произвольно выделенных объектов. В термодинамике этот способ изучения природы выражен самым отчетливым образом, в том числе и через основное понятие термодинамики – термодинамическую систему.

Любая произвольно ограниченная часть пространства, для которой имеют смысл понятия *теплоты* и *температуры* и которая может быть исследована методами термодинамики, называется **термодинамической системой**, или просто **системой**.

Термодинамическая система должна состоять из очень большого числа частиц, так как только в этом случае можно говорить о таких понятиях, как теплота и температура. По своей сути термодинамическая система – это вещество или совокупность различных веществ.

Остальное пространство со всеми телами, что в нем содержатся, называется **окружающей средой**, или просто **средой**.

Система представляется отделенной от среды оболочкой (границей) – реальной или воображаемой. При этом предполагается, что переход вещества через границы системы полностью исключен, т. е. термодинамика рассматривает только **закрытые системы**.

Термодинамика исследует объекты в состоянии покоя и в отсутствие внешних полей (гравитационного, электрического, магнитного), поэтому она не имеет дела с кинетической и потенциальной энергиями объекта как целого. В этом случае полная энергия системы (кроме кинетической и потенциальной) называется **внутренней энергией** (U).

Подробнее это фундаментальное термодинамическое понятие будет рассмотрено в следующей теме.

Параметры состояния данной системы часто называют **термодинамическими свойствами**, или просто **свойствами** системы.

Важное понятие в термодинамике – **термодинамическое состояние** системы, или проще – **состояние** системы. Состояние системы – это совокупность численных значений параметров состояния, или свойств системы. Связь между параметрами состояния, выраженная в виде того или иного уравнения, называется **уравнением состояния системы**. Например, уравнением состояния идеального газа является известное соотношение между его

давлением, объемом и температурой: $PV = nRT$. Данное уравнение, как и любое другое уравнение состояния, позволяет определить нужное исследователю свойство системы на основании данных о значениях других параметров состояния и, следовательно, получить полную информацию о состоянии системы в целом.

Нужно иметь в виду, что если система является гетерогенной, т. е. состоит из двух или более фаз, то для каждой фазы существует свое уравнение состояния, которое не совпадает с уравнениями состояния других фаз. В известном определении понятия фазы утверждается, что **фаза** – это однородная (однородная) часть системы, обладающая одинаковыми физическими и химическими свойствами, а также одинаковым составом во всех своих частях. Это определение можно дополнить следующим: **фаза** – это совокупность однородных частей системы, для которых справедливо одно и то же уравнение состояния.

Термодинамический процесс – это изменение численного значения хотя бы одного из параметров состояния. В результате термодинамического процесса система переходит из одного состояния в другое.

Тема 2.4. Внутренняя энергия, теплота, работа. Функции состояния и функции процесса. Первый закон термодинамики

Внутренняя энергия является суммой вкладов различных видов энергии, обусловленной существованием, движением и взаимодействием микрочастиц вещества. Она складывается из поступательной, вращательной и колебательной энергий частиц; энергии межмолекулярного взаимодействия; энергии химической связи; энергии электронного и ядерного движения; внутриядерной энергии; энергии излучения; гравитационной энергии.

Абсолютное значение внутренней энергии любой реальной или воображаемой системы не может быть ни измерено, ни рассчитано. Этот принципиальный момент связан с особенностями нашей Вселенной: ни при каких условиях в ней не наблюдается состояние материи с нулевой энергией. Энергия – неотъемлемый атрибут материи. Согласно фундаментальному соотношению

$E_0 = mc^2$ (Эйнштейн, 1905 г.)*, находящееся в покое вещество массой m содержит огромный запас энергии, которая называется энергией покоя (или собственной энергией). Поскольку у наблюдателя отсутствует точка отсчета энергии (и всех производных от нее термодинамических свойств: H , G , F и др.), то внутренняя энергия системы всегда известна с точностью до некоторой произвольной постоянной. К счастью, окружающий нас мир устроен таким образом, что для практического использования нужны не абсолютные значения энергии или производных от нее характеристик, а только их *изменения* в различных процессах: ΔU , ΔH , ΔG и т. д.

Важнейшим в термодинамике является представление о *взаимодействии* системы и окружающей среды или двух отдельных систем.

Термин «взаимодействие» означает, что система и среда связаны между собой таким образом, что поведение системы зависит от состояния среды (или наоборот). Особым частным случаем является ситуация изолированной системы. **Изолированная система** – это модель реального объекта, находящегося в таких условиях, когда на его поведение никоим образом не влияют изменения, происходящие в окружающей среде.

В качестве среды чаще всего рассматриваются две группы тел, взаимодействующих с системой:

- тела, которые отдают системе или получают от нее *теплоту*;
- тела, являющиеся источником *внешних сил*, действующих на систему. В зависимости от особенностей системы внешние силы могут иметь различную природу.

Таким образом, все возможные взаимодействия закрытой** системы и окружающей среды в самом общем случае можно свести к двум типам взаимодействий: процессы *теплообмена* и «*рабочие действия*».

Теплообмен, или теплоперенос, характеризуется количеством теплоты (Q), полученной системой от среды или отданной среде;

* Принцип эквивалентности массы и энергии Эйнштейна подтвержден экспериментально и имеет разнообразное практическое применение, включая использование ядерной энергии.

** В открытых системах, кроме того, имеет место еще один тип взаимодействия с окружающей средой – перенос вещества (массоперенос).

«рабочие действия» характеризуются количеством работы (A), совершенной самой системой или средой. Соответственно, все внешние по отношению к системе тела можно разделить на две группы – источники теплоты и источники работы.

В научной и учебной литературе пользуются двумя различными *условными системами знаков* для теплоты и работы. Мы будем придерживаться той системы, которая принята в большинстве учебников по физической химии. Если теплота получена системой, то будем считать ее положительной величиной: $Q > 0$. И наоборот.

Если сама система совершает работу над окружающей средой, то совершенную ею работу будем считать положительной: $A > 0$. Отрицательная работа производится средой над системой.

Работа – это *упорядоченная форма* передачи энергии от системы среде или наоборот. В процессе совершения работы имеет место либо *направленное* перемещение в пространстве некоторого макроскопического объекта как целого, либо такое изменение его свойства, которое опять-таки равноценно изменению пространственного положения объекта. В первом случае это может быть перемещение тела по поверхности (механическая работа); перенос заряженных частиц между двумя точками с разными электрическими потенциалами (электрическая работа) и т. д. Во втором – уменьшение объема газа под действием внешнего давления (работа сжатия газа); увеличение площади поверхности раздела между дисперсными фазами при дроблении вещества (работа против сил поверхностного натяжения).

Теплота, или *теплообмен*, в отличие от работы, – *неупорядоченная форма* обмена энергией между системой и средой, так как она является результатом беспорядочного (теплого) движения микрочастиц вещества (атомов, молекул), но не самого тела как целого. Мерой интенсивности теплового движения микрочастиц служит, как известно, температура. При соприкосновении тел, имеющих разные температуры, происходит выравнивание температур и изменение внутренней энергии системы. Этот процесс, в отличие от «рабочих действий», не сопровождается изменением пространственных характеристик взаимодействующих тел.

Теплота (Q) и работа (A) – это два различных и *единственно возможных способа обмена внутренней энергией (U) между сис-*

темой и средой при условии, что переход вещества через границы системы отсутствует. В этом суть первого закона термодинамики:

$$\Delta U = Q - A. \quad (2.4.1)$$

Уравнение (2.4.1), как известно, является математическим выражением первого начала термодинамики. Из (2.4.1) следует, что *изменение внутренней энергии ΔU системы равно разности между теплотой Q , полученной системой, и работой A , совершенной системой против внешних сил сопротивления.*

Если замкнутая система изолирована от окружающей среды, т. е. не обменивается с ней теплотой и работой, то $Q = 0$ и $A = 0$. В этом случае из (2.4.1) вытекает, что *величина внутренней энергии изолированной системы остается неизменной* (еще одна из формулировок закона сохранения энергии).

Уравнение (2.4.1) можно переписать по-другому:

$$Q = \Delta U + A. \quad (2.4.2)$$

Данное соотношение означает, что *теплота, полученная системой от окружающей среды, идет на изменение внутренней энергии системы и на совершение ею положительной работы против внешних сил сопротивления.*

Формулировки первого закона термодинамики, соответствующие уравнениям (2.4.1) и (2.4.2), эквивалентны.

Внутренняя энергия является *функцией состояния*, или *свойством системы (вещества)*. Это значит, что ее изменение в любом процессе не зависит от способа перехода системы из одного состояния в другое, а определяется только параметрами начального и конечного состояний системы. В отличие от внутренней энергии *теплота и работа не являются функциями состояния*, их значения для одного и того же процесса зависят от условий его проведения. Такие термодинамические свойства называются *функциями процесса*.

Если система переходит из состояния (1) в состояние (2) различными способами, то теплота Q и работа A будут различными в зависимости от условий перехода, однако в соответствии с (2.4.1) их *разность $Q - A$ для данного перехода (1) \rightarrow (2) есть величина постоянная.*

Если после совершения каких-либо превращений система возвращается в начальное состояние, то результатом такого *кругового*

процесса является равенство $\Delta U = 0$. Тогда из уравнения (2.4.1) для кругового, или циклического, процесса мы получаем очень важный итог:

$$A = Q. \quad (2.4.3)$$

Очевидно, что в отсутствие теплообмена между системой и средой $Q = 0$, и тогда $A = 0$. Следовательно, в круговом процессе система не может совершить работу без подвода теплоты.

Равенство (2.4.3) также является одной из форм записи первого закона термодинамики и формулируется следующим образом: *невозможно создание такого периодически (циклически) действующего устройства, в котором бы работа совершалась без подвода теплоты извне*. За работу нужно «платить». Этот фундаментальный вывод налагает запрет на существование вечного двигателя первого рода, т. е. такого периодически действующего механизма, который совершает механическую работу, не черпая запасы теплоты из внешней среды.

Для бесконечно малого изменения состояния системы первый закон термодинамики записывается в дифференциальной форме следующим образом:

$$dU = \delta Q - \delta A, \quad (2.4.4)$$

где dU – бесконечно малое *изменение* внутренней энергии, или полный дифференциал внутренней энергии; δQ – бесконечно малое *количество* теплоты, или элементарная теплота; δA – бесконечно малое *количество* работы, или элементарная работа.

Греческая буква δ , но не латинская d , являющаяся обозначением полного дифференциала, пишется перед символами теплоты и работы для того, чтобы подчеркнуть принципиальное различие между внутренней энергией, с одной стороны, и теплотой и работой, с другой стороны.

Очень важно с самого начала знакомства с понятиями внутренней энергии, теплоты и работы уяснить следующий принципиальный момент. В процессе теплообмена с окружающей средой или в процессе совершения работы система получает или отдает некое количество теплоты и совершает положительную работу над окружающей средой (либо среда совершает отрицательную работу над системой). Значения теплоты Q и работы A , характеризующие данный процесс, конечно, могут быть измерены. Однако после

окончания процесса, когда система приходит в новое для нее состояние, нельзя говорить, что в системе содержится известное нам количество теплоты Q и запасено (или потеряно) известное количество работы A . Теплота и работа – не свойства вещества. В отличие от внутренней энергии, это *характеристики процесса, но не состояния*. Состояние системы описывается внутренней энергией U , значение которой в результате данного процесса изменилось на величину ΔU .

Теперь будет легко понять, каким образом осуществляется переход от дифференциальной формы записи первого закона термодинамики (2.4.4) к интегральному уравнению (2.4.1).

Мы уже отмечали, что бесконечно малое изменение внутренней энергии dU является полным дифференциалом, что означает независимость изменения внутренней энергии от характера протекающего процесса. Это положение справедливо для любой функции состояния (например, для энергии Гиббса G , энтальпии H).

В соответствии с известной математической теоремой результат интегрирования полного дифференциала не зависит от пути перехода (интегрирования), а определяется только координатами конечной и начальной точек:

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1 = \Delta U. \quad (2.4.5)$$

Следствием из данной теоремы является утверждение о том, что интеграл от полного дифференциала при интегрировании по замкнутому контуру равен нулю, а также обратное положение: если круговой интеграл равен нулю, то подынтегральная величина представляет собой полный дифференциал. Применительно к внутренней энергии сказанное имеет следующее математическое выражение:

$$\oint dU = 0. \quad (2.4.6)$$

В последующих лекциях мы будем обращаться к круговому интегралу (2.4.6) при рассмотрении ряда фундаментальных термодинамических свойств вещества.

Поскольку теплота и работа не являются свойствами системы, их бесконечно малые количества δQ и δA не являются полными дифференциалами, поэтому интегрирование δQ и δA по пути

перехода из состояния (1) в состояние (2) на самом деле является простым суммированием элементарной теплоты и элементарной работы, соответствующих бесконечно малым участкам пути:

$$\int_1^2 \delta Q = \sum_1^2 \delta Q = Q, \quad \int_1^2 \delta A = \sum_1^2 \delta A = A. \quad (2.4.7)$$

Если переход осуществляется по циклу, то, в отличие от результата (2.4.6) для внутренней энергии, при наличии теплообмена системы с окружающей средой и совершении работы количества теплоты и работы будут конечными величинами, не равными нулю:

$$\oint \delta Q = Q, \quad \oint \delta A = A. \quad (2.4.8)$$

Другими словами, и в круговых переходах полное количество теплоты и работы является результатом сложения бесконечно малых количеств теплоты и работы, соответствующих бесконечно малым участкам кругового перехода.

ЛЕКЦИЯ 5

Тема 2.5. Объемная работа и полезная работа. Обобщенные силы и обобщенные координаты

В химической термодинамике рассматриваются, как правило, три вида работы (хотя на самом деле их может быть и больше). Это те виды работы, которые представляют интерес для химиков и химиков-технологов.

1. Объемная работа, или работа расширения ($A > 0$) либо сжатия ($A < 0$) газа:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{внеш}} dV. \quad (2.5.1)$$

В формуле (2.5.1) $dV > 0$ для процесса расширения, $dV < 0$ для процесса сжатия газа, V_1 – начальный объем, V_2 – конечный объем газа.

2. Электрическая работа, производимая в гальваническом элементе в результате самопроизвольного протекания в нем обратимой окислительно-восстановительной реакции ($A > 0$), либо ра-

бота, которая производится внешним источником тока над системой (электролизером) для получения на электродах нужных веществ ($A < 0$):

$$A = \int_0^q E dq, \quad (2.5.2)$$

где q – положительный заряд, который переносится между двумя электродами с разностью потенциалов E . Если заряд переносится самопроизвольно от электрода с большим потенциалом к электроду с меньшим потенциалом, то $E > 0$. В этом случае считается, что сама электрохимическая система совершает положительную работу. Источник такой работы – гальванический элемент может быть использован в практических целях для генерации электрического тока. Если положительный заряд переносится от электрода с меньшим потенциалом к электроду с большим потенциалом, т. е. против падения потенциала, то $E < 0$ и в соответствии с (2.5.2) электрическая работа отрицательна. Такой перенос заряда не может происходить в электрохимической системе самопроизвольно, он имеет место только при воздействии на систему внешнего источника тока и наблюдается при электролизе веществ.

3. Работа поверхностных сил по изменению площади поверхности дисперсной фазы в дисперсных системах. Самопроизвольное уменьшение площади S поверхности дисперсной фазы под действием сил поверхностного натяжения σ соответствует положительной работе:

$$A = - \int_{S_1}^{S_2} \sigma dV \quad (S_2 < S_1, \Delta S < 0, A > 0). \quad (2.5.3)$$

Увеличение степени дисперсности (дробление вещества) происходит за счет затраты энергии со стороны внешней среды, при этом

$$S_2 > S_1 \quad \text{и} \quad A < 0.$$

Любая работа связана с преодолением сил сопротивления. Сжимать газ – это значит преодолевать давление газа p . Совершать работу по увеличению площади поверхности дисперсной фазы означает преодолевать силу поверхностного натяжения вещества σ и т. д.

В самом общем случае для элементарной работы δA_i данного вида можно записать выражение

$$\delta A_i = X_i dx_i, \quad (2.5.4)$$

где X_i – *внешняя обобщенная сила*, действующая на систему; dx_i – бесконечно малое изменение *обобщенной координаты* x_i в процессе совершения работы.

Происхождение этих терминов проще всего объяснить следующим образом, на примере простейшего и самого понятного для усвоения вида работы – механической:

$$\delta A = F dl. \quad (2.5.5)$$

В этой хорошо известной из курса общей физики формуле для элементарной механической работы F – сила, против которой тело совершает работу, перемещаясь по поверхности; dl – бесконечно малый путь (координата), пройденный телом. Элементарная механическая работа δA на бесконечно малом отрезке пути равна произведению силы (*интенсивная величина*) на дифференциал пути (путь, расстояние, координата – *экстенсивная величина*).

В самом общем случае элементарная работа любого вида равна произведению (2.5.4), в котором перед знаком дифференциала стоит интенсивная величина, а под знаком дифференциала – экстенсивная величина. При интегрировании уравнений типа (2.5.4) бесконечно малые изменения экстенсивной величины суммируются (интегрируются) и превращаются в конечную величину, определяемую величиной отрезка пути.

Например, элементарная объемная работа идеального газа при *постоянном* внешнем давлении рассчитывается по формуле

$$\delta A = p_{\text{внеш}} dV, \quad (2.5.6)$$

где $p_{\text{внеш}}$ – внешнее давление, против которого газ совершает работу при расширении или которое само совершает работу по сжатию газа; dV – бесконечно малое изменение объема газа. Правая часть этого уравнения стоит под знаком интеграла в (2.5.1).

Давление p не является силой и не имеет размерности силы; объем V не является путем и не имеет размерности пути. Однако математическое и смысловое сходство уравнений (2.5.4) и (2.5.6) позволяет называть внешнее давление, действующее на газ, обобщенной силой, а изменяющийся под действием этого давления объем газа – обобщенной координатой.

Для элементарной работы по изменению площади S поверхности дисперсной фазы записывается выражение

$$\delta A = -\sigma dS, \quad (2.5.7)$$

стоящее под знаком интеграла в уравнении (2.5.3). По аналогии с (2.5.4) величина $-\sigma$ имеет смысл «внешнего» поверхностного натяжения, или внешней обобщенной силы; S – обобщенная координата.

Запомним, что внешняя обобщенная сила, которая совершает отрицательную работу над системой или против которой сама система совершает положительную работу, *всегда является интенсивной величиной и не зависит от размеров системы*: это внешнее давление ($p_{\text{внеш}}$), «внешнее» поверхностное натяжение ($-\sigma$); разность электрических потенциалов (E) и т. д.

Обобщенная координата – это *всегда экстенсивная величина*, изменение которой, собственно, и характеризует природу происходящего процесса. Другими словами, это одно из независимых свойств системы, которое может быть использовано для описания состояния системы. При совершении объемной работы – это изменяющийся объем (V) газа; при совершении поверхностной работы – это изменяющаяся площадь (S) поверхности; при электрической работе – это величина переносимого положительного заряда, или количество прошедшего электричества (q).

Объемная работа представляет особый интерес для химии и химической технологии, так как во многих реакциях образуются или исчезают газообразные вещества, в результате чего существенно изменяется объем исследуемой системы.

Чтобы вычислить величину объемной работы газа, необходимо проинтегрировать уравнение (2.5.1) для конечного изменения объема от V_1 до V_2 . В зависимости от условий протекания процесса, т. е. от вида зависимости P от V , результат интегрирования может быть совершенно разным. Это очевидный вывод, так как работа не является функцией состояния и ее величина в одном и том же процессе, конечно же, должна зависеть от условий его протекания.

Все прочие виды работ, кроме объемной, в термодинамике принято называть *полезной работой* и обозначать символом $\delta A'$ (или A'). В общем случае суммарная элементарная работа записывается следующим образом:

$$\delta A = p_{\text{внеш}} dV + \sum_i \delta A'_i, \quad (2.5.8)$$

где $\sum_i \delta A'_i$ – сумма всех видов полезной работы, возможных при взаимодействии данной системы с окружающей средой.

Рассмотрим применение формулы (2.5.1) для нахождения объемной работы, производимой при расширении газа от начального объема V_1 до конечного объема V_2 . Будем считать стенки цилиндра и поршня идеально гладкими, чтобы не учитывать потери работы в результате трения.

Пусть газ расширяется против постоянного внешнего давления: $p_{\text{внеш}} = \text{const}$. Вынося $p_{\text{внеш}}$ за знак интеграла в формуле (2.5.1), получаем:

$$A = p_{\text{внеш}} \int_{V_1}^{V_2} dV = p_{\text{внеш}} (V_2 - V_1) = p_{\text{внеш}} \Delta V.$$

Итак, работа расширения газа против постоянного внешнего давления рассчитывается по формуле

$$A = p_{\text{внеш}} \Delta V. \quad (2.5.9)$$

Если, например, внешнее давление поддерживалось в процессе расширения газа равным 0,5 атм ($0,5 \cdot 1,013 \cdot 10^5$ Па), а объем газа в результате расширения увеличился на 2 л ($2 \cdot 10^{-3}$ м³), то положительная объемная работа газа равна:

$$A = (0,5 \cdot 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}) \cdot (2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3) = 101,3 \text{ Дж}.$$

Теперь применим формулу (2.5.1) для нахождения величины объемной работы, которую совершит газ, находящийся в цилиндре под поршнем, если дать ему расширяться в вакуум от начального объема V_1 до конечного объема V_2 , причем по-прежнему $\Delta V = 2$ л.

Поскольку по условию задачи газ расширяется в вакуум, внешнее давление над поршнем отсутствует: $p_{\text{внеш}} = 0$. Из (2.5.1) следует, что в этом случае $A = 0$.

На первый взгляд результат может показаться странным – газ расширяется, происходит изменение объема, а работа не совершается. Однако все правильно. Работа – это всегда *преодоление* внешних сил сопротивления. В нашем случае внешние силы сопротивления отсутствуют. И хотя объем газа увеличивается (изменяется обобщенная координата V), работа не производится.

Расширение газа в пустоту – это пример крайне *необратимого процесса* (см. последующие лекции). В необратимых процессах работа либо вообще не совершается, либо минимальна по величине.

Два приведенных примера иллюстрируют тот факт, что работа не является свойством системы, и в одном и том же процессе, при одном и том же изменении обобщенной координаты (в нашем случае – это объем газа), ее величина изменяется, если условия проведения процесса различаются. Еще раз повторим, что работа – это функция процесса.

В заключение данной темы посмотрим, как можно определить полезную работу диспергирования (дробления) вещества и соответствующее ей изменение внутренней энергии.

В качестве исследуемого объекта возьмем образец воды массой 100 г при температуре 298 К. Пусть тем или иным способом вода была диспергирована на мельчайшие капельки радиусом 10^{-3} мм. Плотность воды ρ , как известно, равна 1 кг/м^3 при температуре опыта, поверхностное натяжение воды σ составляет $72 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$.

Расчет проводим по формуле (2.5.3). Символом S_1 обозначим площадь поверхности первоначального образца, символом S_2 – суммарную площадь поверхности всех капелек воды. При постоянной величине σ из (2.5.3) получаем $A = -\sigma(S_2 - S_1)$.

Площадь $S_{\text{капл}}$ поверхности шарообразной капли с радиусом r равна $4\pi r^2$, ее объем V составляет $\frac{4}{3}\pi r^3$. Масса m каждой капельки: $m = V\rho$, или $m = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho$. Найдем число n капелек в исследуемом образце: $n = m_{\text{обр}} / m_{\text{капл}} = m_{\text{обр}} / \left(\frac{4}{3}\pi r^3 \rho\right)$. Суммарная площадь S_2 поверхности этих капелек выразится формулой $S_2 = nS_{\text{капл}}$, или

$$S_2 = \frac{m_{\text{обр}}}{\frac{4}{3}\pi r^3 \rho} 4\pi r^2 = \frac{3m_{\text{обр}}}{r\rho}.$$

Отсюда $S_2 = (0,1 \text{ кг}) / [(10^{-6} \text{ м}) \cdot (1 \text{ кг/м}^3)] = 10^5 \text{ м}^2$. Очевидно, что площадь S_1 поверхности первоначального образца по сравнению с этой величиной может считаться пренебрежимо малой (она имеет величину порядка 10^2 см^2 , если считать, что вода была налита в обычный лабораторный стакан объемом 100 мл). Поэтому

$S_2 - S_1 \approx S_2 \approx 10^5 \text{ м}^2$. Тогда $A = -\sigma S_2 = -(72 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2) \cdot (10^5 \text{ м}^2) = -7,2 \text{ кДж}$.

Соответствующее изменение внутренней энергии определяем по уравнению (2.4.1) для первого закона термодинамики. Поскольку в нашем случае $Q = 0$, то $\Delta U = -A$. Следовательно, $\Delta U = 7,2 \text{ кДж}$.

Выводы, которые можно сделать по результатам расчетов, таковы: работа, которая совершается при дроблении вещества, – это работа против сил поверхностного натяжения, это «внешняя» работа, ее производит человек (окружающая среда) над системой, этому соответствует отрицательный знак перед величиной работы; увеличение поверхности вещества приводит к увеличению его внутренней энергии.

Чтобы представить нагляднее полученные результаты, добавим, что около 7 кДж теплоты требуется для того, чтобы нагреть 100 г воды от комнатной температуры до $\sim 45^\circ\text{C}$.

При работе с материалом данных лекций будет полезно ответить на следующие вопросы:

1. По какому основному признаку различаются внутренняя энергия, с одной стороны, и теплота и работа – с другой стороны?

2. Каким свойством – интенсивным или экстенсивным – является внутренняя энергия системы?

3. Что называется термодинамической функцией состояния системы? Чему равно изменение функции состояния в круговом процессе? Пусть система совершает переход из состояния (1) в состояние (2). Какая из приведенных ниже величин будет изменяться в зависимости от того, в каких условиях протекает этот переход: ΔU , U , Q , A , $Q - A$, $U_2 - U_1$?

4. Некоторая термодинамическая система совершила круговой процесс, получив от внешнего мира 100 кДж теплоты. Чему равно изменение внутренней энергии системы в этом процессе? Что можно сказать о величине работы в этом процессе?

5. Каким должно быть соотношение между абсолютными величинами теплоты, полученной системой от внешнего мира, и работы, совершенной системой против внешних сил, для того чтобы внутренняя энергия системы не уменьшилась?

6. Термодинамическая система совершает круговой процесс в условиях отсутствия теплообмена с окружающей средой. Что мож-

но сказать о величине внутренней энергии системы после того, как процесс закончится? Может ли система произвести работу против внешней среды в таком процессе? Если «да», то за счет чего?

7. Найдите ошибку в утверждении: «Система совершила переход из состояния (1) в состояние (2), в процессе которого внешняя среда отдала системе 50 Дж теплоты. Поэтому в конечном состоянии система стала содержать 50 Дж теплоты».

8. При взаимодействии с окружающим миром система совершила переход из состояния (1) в состояние (2), при этом внешние силы сопротивления отсутствовали. Чему равна работа такого перехода?

9. Что необходимо знать, чтобы рассчитать величину объемной работы идеального газа при изменении его объема от V_1 до V_2 по формуле (2.5.1)?

10. Рассчитайте работу сжатия 1 моля идеального газа от объема 10 л до объема 1 л под действием постоянного внешнего давления, равного 1 атм. Как должна изменяться температура газа в этом процессе? Почему?

11. Образец воды массой 500 г находился в виде одинаковых капелек с радиусом 10^{-2} мм. В определенных условиях все капельки объединились в сплошную среду. Процесс слияния протекал при постоянной температуре. Поверхностное натяжение воды при температуре опыта равнялось $72 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Плотность воды $\rho = 1$ кг/м³. Рассчитайте величину работы и изменение внутренней энергии системы в этом процессе. Прокомментируйте знаки A и ΔU .



ТЕРМОХИМИЯ

ЛЕКЦИЯ 6

В этом разделе мы изучим следующие вопросы:

1. *Понятие теплового эффекта реакции.*
2. *Какие задачи решает термохимия как один из разделов химической термодинамики?*
3. *Следствия из первого закона термодинамики – тепловой эффект реакции при постоянном объеме и при постоянном давлении, связь между ними.*
4. *Энтальпия системы, молярная энтальпия вещества, обозначения, свойства, единицы измерения.*
5. *Закон Гесса, его термодинамическое обоснование и практическое применение.*
6. *Понятия: стандартная величина термодинамического свойства и стандартное состояние вещества.*
7. *Стандартные состояния для чистых твердых, жидких и газообразных веществ.*
8. *Понятия: стандартный тепловой эффект реакции при любой температуре и стандартный тепловой эффект реакции при стандартной температуре.*
9. *Понятие простого вещества, выбор простого вещества в термохимии (термодинамике), стандартная энтальпия H_{298}° простого вещества.*
10. *Стандартная энтальпия H_{298}° соединения, ее физический смысл, единицы измерения.*
11. *Стандартная энтальпия образования $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ соединения из простых веществ, ее физический смысл, единицы измерения.*
12. *Стандартная энтальпия сгорания $\Delta H_{гор,298}^{\circ}$ вещества.*
13. *Два следствия из закона Гесса, их практическое применение.*
14. *Расчеты по термохимическим уравнениям.*

**Тема 3.1. Понятие теплового эффекта
химической реакции, единицы измерения
теплового эффекта. Тепловой эффект реакции
при постоянном объеме и постоянном давлении.
Энтальпия**

С точки зрения термодинамики одной из важнейших характеристик химической реакции является ее тепловой эффект. Как известно, *тепловой эффект реакции* – это количество теплоты, которое выделяется или поглощается в процессе химического взаимодействия веществ.

Если в закрытой термодинамической системе протекает химическая реакция



при постоянной температуре T , то тепловым эффектом этой реакции называется количество теплоты, которое выделяется или поглощается при взаимодействии v_A молей компонента A с v_B молями компонента B с образованием v_C и v_D молей продуктов реакции C и D ; при этом предполагается, что исходные реагенты и продукты реакции находятся при одной и той же температуре T .

Последнее утверждение по поводу постоянства температуры означает следующее: до начала реакции реагирующая смесь веществ находилась при температуре T , в процессе взаимодействия веществ температура могла изменяться как угодно, однако после окончания взаимодействия продукты реакции нужно привести к той же самой температуре T . Температура является функцией состояния, т. е. для термодинамического описания свойств вещества совершенно неважно, каким образом вещество достигло указанной температуры. Поэтому не имеет значения, как температура изменялась в процессе химической реакции, главное требование заключается в том, чтобы в исходном и в конечном состоянии температура реакционной системы была одинаковой. В этом случае говорят, что *реакция протекает при постоянной температуре T* .

Тепловой эффект реакции – *экстенсивная величина*, зависящая от количества (массы) взаимодействующих веществ. Условились всегда относить тепловой эффект к такому количеству молей реагирующих веществ, которое соответствует стехиометрическим

коэффициентам уравнения (3.1.1), и измерять, соответственно, в джоулях или килоджоулях (Дж или кДж).

Учение о тепловых эффектах химических реакций является предметом исследования термохимии – одного из разделов химической термодинамики. Термохимия решает две основные задачи: во-первых, она разрабатывает способы точного экспериментального определения тепловых эффектов химических реакций, процессов фазовых превращений и теплоемкостей веществ; во-вторых, – способы теоретического расчета тепловых эффектов на основании сравнительно небольшого числа исходных экспериментальных данных. Решение второй задачи, несомненно, представляет особую важность, если учесть, что в настоящее время известны миллионы различных соединений, а число реакций с их участием – цифра поистине астрономическая. Поэтому говорить о возможности экспериментального определения тепловых эффектов всех этих реакций просто бессмысленно. К счастью, первый закон термодинамики и вытекающие из него следствия значительно упрощают эту задачу.

В этом и последующих разделах мы рассмотрим, на чем базируются основные способы расчета тепловых эффектов химических и физико-химических процессов.

Вначале запишем первый закон термодинамики в дифференциальной форме (2.4.4) с учетом выражения (2.5.8) для суммарной элементарной работы, получим:

$$dU = \delta Q - \left(p_{\text{внеш}} dV + \sum_i \delta A'_i \right). \quad (3.1.2)$$

Выражение (3.1.2) можно сформулировать следующим образом: бесконечно малое изменение внутренней энергии dU равно разности между элементарной теплотой δQ , полученной системой из окружающей среды, и суммой всех видов работ, возможных при воздействии системы на внешнюю среду.

Пусть при $T = \text{const}$ протекает химическая реакция (3.1.1) и в процессе химического превращения веществ не совершается никакой полезной работы $\left(\sum_i \delta A'_i = 0 \right)$, т. е. возможна только объемная работа, определяемая по формуле (2.5.6). Выразим элементарную теплоту δQ из уравнения (3.1.2):

$$\delta Q = dU + p_{\text{внеш}} dV. \quad (3.1.3)$$

Соотношения (3.1.2) и (3.1.3) носят абсолютно универсальный характер, далее мы рассмотрим, какие следствия можно получить из них применительно к химическим реакциям.

Как известно, химические реакции могут протекать как при постоянном объеме (в замкнутом сосуде), так и при постоянном внешнем давлении. Так же как и температура, объем и давление являются функциями состояния. Поэтому условия постоянства объема или постоянства давления означают, что объем (давление) реакционной смеси до начала реакции и после ее окончания одинаковы, но между этими двумя состояниями как объем, так и давление могут, в принципе, принимать любые промежуточные значения.

Пусть процесс протекает при $T, V = \text{const}$. Тогда в выражении (3.1.3) $dV = 0$, что означает отсутствие объемной работы. Получаем:

$$\delta Q_V = dU.$$

Проинтегрируем последнее уравнение с учетом интегралов (2.4.5) и (2.4.7) и соответствующих комментариев к ним на с. 33–34:

$$\int_1^2 Q_V = \int_1^2 dU, \quad Q_V = \Delta U. \quad (3.1.4)$$

В уравнениях (3.1.4) нижний и верхний пределы у интегралов соответствуют начальному и конечному состояниям реакционной системы, Q_V – теплота, выделяемая при протекании экзотермической реакции в окружающую среду или поглощаемая реакционной системой из окружающей среды в случае эндотермической реакции, ΔU – изменение внутренней энергии в результате протекания реакции.

Величина Q_V называется тепловым эффектом реакции при постоянном объеме. Соотношение (3.1.4) показывает, что при отсутствии *любой* (и полезной, и объемной) работы теплота процесса Q_V численно равна изменению внутренней энергии реакционной системы. Если, например, имеем эндотермическую реакцию ($Q_V > 0$), то внутренняя энергия реакционной системы в результате такой реакции повышается ($\Delta U > 0$). В этом случае вся поглощенная системой теплота идет на увеличение внутренней энергии реагирующих веществ.

Пусть процесс протекает при $T, p = \text{const}$. Тогда в выражении (3.1.3) давление можно внести под знак производной, получаем:

$$\delta Q_P = dU + d(p_{\text{внеш}} V) = d(U + p_{\text{внеш}} V).$$

Знак полного дифференциала перед суммой двух величин, записанной в скобках, говорит о том, что данная сумма является функцией состояния. Ее принято обозначать латинской буквой H и называть *энтальпией*:

$$H \equiv U + PV. \quad (3.1.5)$$

С учетом (3.1.5) элементарная теплота δQ_P процесса запишется как $\delta Q_P = dH$, а после интегрирования по пути реакции получаем:

$$\int_1^2 Q_P = \int_1^2 dU, \quad Q_P = \Delta H. \quad (3.1.6)$$

Величина Q_P называется тепловым эффектом реакции при постоянном давлении. Соотношение (3.1.6) показывает, что при отсутствии полезной работы теплота процесса Q_P численно равна изменению энтальпии реакционной системы. Если, например, имеем эндотермическую реакцию ($Q_P > 0$), то энтальпия реакционной системы в результате такой реакции повышается ($\Delta H > 0$). В этом случае вся поглощенная системой теплота идет на увеличение энтальпии реагирующих веществ.

Заметим, что энтальпия является одной из важнейших термодинамических характеристик отдельного i -го вещества (H_i) или всей системы в целом (H). Энтальпия, как следует из ее определения по (3.1.5), имеет размерность энергии:

$$\begin{aligned} & U \text{ (Дж)} + P \text{ (Н/м}^2\text{)} \cdot V \text{ (м}^3\text{)} = \\ & = U \text{ (Дж)} + PV \text{ (Н} \cdot \text{м)} = U \text{ (Дж)} + PV \text{ (Дж)}. \end{aligned}$$

Энтальпия H всей реакционной системы измеряется в джоулях, молярная энтальпия H_i отдельного вещества имеет размерность Дж/моль.

В заключение данной темы отметим один принципиальный момент. В выражениях (3.1.4) и (3.1.6) Q_V и Q_P приравнены к изменениям функций состояния ΔU и ΔH соответственно. Являясь в общем случае функцией процесса, теплота реакций, протекающих при $T, V = \text{const}$ либо при $T, p = \text{const}$, приобретает свойства функции состояния. Это значит, что *численные значения Q_V и Q_P так же, как изменения внутренней энергии ΔU или энтальпии ΔH , в процессе протекания реакции при $T = \text{const}$ не зависят от числа возможных промежуточных стадий реакции, а определяются*

Тема 3.1. Понятие теплового эффекта химической реакции, единицы измерения

только исходным и конечным состояниями веществ при условии, что объем V или давление p в течение всего процесса остаются постоянными:

$$Q_V = \Delta U = U_2 - U_1, \quad (3.1.7)$$

$$Q_P = \Delta H = H_2 - H_1. \quad (3.1.8)$$

В уравнениях (3.1.7) и (3.1.8) нижние индексы при U и H обозначают начальное (индекс «1») и конечное состояние (индекс «2») реакционной системы.

Получим связь между Q_V и Q_P . Пусть реакция протекает в изобарно-изотермических условиях ($T, p = \text{const}$), тогда изменение энтальпии ΔH реакционной системы в соответствии с выражением (3.1.5) запишется следующим образом:

$$\Delta H = \Delta U_P + P\Delta V. \quad (3.1.9)$$

В этом уравнении ΔU_P – изменение внутренней энергии системы при изобарическом проведении реакции. Строго говоря, $\Delta U_P \neq \Delta U_V$, однако для всех веществ, за исключением идеальных газов, изменение внутренней энергии при не очень больших давлениях практически не зависит от того, как проводится реакция с их участием – при постоянном давлении или при постоянном объеме системы, поэтому $\Delta U_P \approx \Delta U_V$. Что касается реакций с участием только идеальных газов, то для них последнее приближенное равенство, как мы увидим далее, при рассмотрении свойств идеальных газов является строгим: $\Delta U_P = \Delta U_V$. С учетом сказанного, соотношение (3.1.9) можно записать следующим образом:

$$\Delta H = \Delta U_V + P\Delta V,$$

или

$$Q_P = Q_V + P\Delta V. \quad (3.1.10)$$

Далее, во всех последующих уравнениях символ ΔU_V мы будем записывать без нижнего индекса.

Таким образом, различие в величинах Q_P и Q_V определяется произведением давления (p) на величину изменения объема (ΔV) реакционной системы в результате взаимодействия веществ. Для многих реакций, в частности для всех реакций между жидкими и твердыми веществами, изменение объема столь мало, что значение $P\Delta V$ составляет всего лишь доли процента от Q_V (ΔU), и поэтому

для них можно принять, что $Q_P = Q_V$. Последнее равенство справедливо также для реакций с участием газов, если число молей газообразных веществ в процессе реакции не изменяется, т. е.

$$\Delta v = \left(\sum v_i \right)_{\text{прод}} - \left(\sum v_i \right)_{\text{исх}} = 0. \quad (3.1.11)$$

Если реакция протекает с изменением числа газовых молей и при давлениях, не намного превышающих 1 атм (когда газы ведут себя как идеальные), то можно показать, что $P\Delta V = \Delta vRT$, и тогда

$$\Delta H = \Delta U + \Delta vRT,$$

или

$$Q_P = Q_V + \Delta vRT. \quad (3.1.12)$$

В зависимости от знака Δv величина Q_P может быть больше или меньше величины Q_V .

В химии и химической технологии чаще всего имеют дело с изобарическими процессами, поэтому в дальнейшем мы будем рассматривать тепловые эффекты реакций при $p = \text{const}$: $\Delta H (Q_P)$.

ЛЕКЦИЯ 7

Тема 3.2. Закон Гесса и его термодинамическое обоснование. Стандартное состояние вещества в термохимии. Стандартная молярная энтальпия вещества. Понятие простого вещества в термодинамике. Стандартная энтальпия образования соединения из простых веществ. Стандартная энтальпия сгорания вещества. Следствия из закона Гесса

В 1840 г. русский ученый Гесс на основе обобщения всех известных к тому времени экспериментальных термохимических данных сформулировал закон, носящий его имя: *тепловой эффект образования вещества не зависит от числа и вида промежуточных стадий процесса образования, а определяется лишь начальным и конечным состояниями системы*. При этом подразумевалось, что единственной работой, совершаемой реакционной системой, является объемная работа, а температура и давление (или объем) до начала реакции и после ее окончания одинаковы.

Закон Гесса играет очень важную роль в термохимии и легко может быть обоснован термодинамически.

Обратимся еще раз к реакции (3.1.1). Каждый из ее участников имеет соответствующую величину молярной энтальпии H_i , измеряемую в джоулях на моль: H_A , H_B , H_C , H_D . Поскольку энтальпия является функцией состояния, то ее изменение ΔH в результате протекания реакции будет определяться разностью энтальпии системы в конечном и исходном состояниях, т. е. $\Delta H = \nu_C H_C + \nu_D H_D - (\nu_A H_A + \nu_B H_B)$. Последнее уравнение имеет смысл записать в более компактной форме:

$$\Delta H = \sum \nu_i H_i, \quad (3.2.1)$$

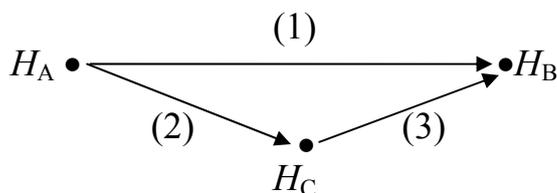
подразумевая при этом, что $\nu_i > 0$ для продуктов реакции и $\nu_i < 0$ для исходных реагентов. Подобная форма записи изменения любой термодинамической функции Φ_i для химической реакции будет нами использоваться всегда как наиболее удобная и рациональная.

Из уравнения (3.2.1) вытекает размерность теплового эффекта реакции: размерность стехиометрических коэффициентов ν_i – моль, размерность молярной энтальпии H_i – Дж/моль, и поэтому изменение энтальпии реакции ΔH , как уже отмечалось в предыдущей теме, измеряется в джоулях, а его величина зависит от стехиометрических коэффициентов, с которыми записано уравнение данной химической реакции.

Уравнение (3.2.1) получено на основании представления о функции состояния и подчеркивает принципиальный момент: изменение энтальпии никоим образом не связано с тем, *как протекал изобарно-изотермический процесс* перехода данной реакционной смеси от исходных реагентов к продуктам реакции, термодинамике «не интересна» история реакции, число и природа промежуточных стадий и т. д. Что бы не происходило между началом и концом реакции, величина ее теплового эффекта остается неизменной.

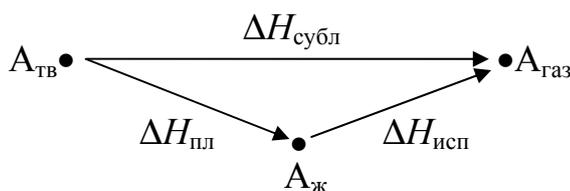
Закон Гесса позволяет находить тепловые эффекты множества реакций, для которых экспериментальное определение ΔH по тем или иным причинам затруднительно или вообще невозможно. Допустим, необходимо найти значение теплового эффекта ΔH_1 процесса получения вещества В из вещества А по реакции $A = B$ (1). Известно при этом, что реакция образования продукта В является последовательной, т. е. идет с образованием промежуточного

соединения С по уравнениям $A = C$ (2), затем $C = B$ (3). Экспериментально определены тепловые эффекты двух промежуточных стадий: $\Delta H_2 = H_C - H_A$ и $\Delta H_3 = H_B - H_C$. Приведенная ниже простая схема иллюстрирует способ расчета неизвестного теплового эффекта реакции по известным экспериментальным данным.



В соответствии с законом Гесса изменение энтальпии процесса образования вещества В из вещества А не зависит от того, как образуется вещество А – непосредственно из исходного реагента или путем нескольких последовательных стадий. Поэтому $\Delta H_1 = H_B - H_A = \Delta H_2 + \Delta H_3$.

На основании закона Гесса легко показать связь между тремя важными термохимическими характеристиками любого индивидуального соединения (обозначим его символом А) – тепловыми эффектами его сублимации ($\Delta H_{\text{субл}}$), испарения ($\Delta H_{\text{исп}}$) и плавления ($\Delta H_{\text{пл}}$). Известно, что теплота сублимации вещества является суммой теплот испарения и плавления: $\Delta H_{\text{субл}} = \Delta H_{\text{исп}} + \Delta H_{\text{пл}}$. Данное соотношение следует из нижеприведенной схемы, которая, очевидно, не требует дополнительных пояснений.



Итак, тепловой эффект реакции, протекающей при p , $T = \text{const}$, определяется алгебраической суммой молярных энтальпий участников реакции с учетом их стехиометрических коэффициентов. Однако применение уравнения (3.2.1) на практике невозможно, так как нам неизвестны численные значения молярных энтальпий веществ. В лекции 4 (тема 2.4) мы обсуждали проблему принципиальной невозможности измерения или расчета абсолютных зна-

чений внутренней энергии. Поскольку энтальпия связана с внутренней энергией соотношением $H = U + PV$ (3.1.5), все сказанное по этому поводу о внутренней энергии в равной степени относится и к энтальпии. Энтальпия вещества и любой реальной или гипотетической системы всегда известна с точностью до некоторой произвольной постоянной. К счастью, потребителю нужны не абсолютные значения энтальпии, а только ее изменения в том или ином процессе. Поэтому можно выбрать любую удобную точку отсчета значений H и для нахождения тепловых эффектов различных процессов пользоваться не абсолютными, а относительными значениями энтальпии.

Обсуждение этой принципиальной идеи для термохимии и химической термодинамики в целом мы начнем с рассмотрения двух понятий – *стандартные величины* термодинамических свойств и *стандартное состояние* вещества.

Стандартные величины термодинамических свойств, такие, например, как H° – стандартная энтальпия, ΔH_T° – стандартный тепловой эффект реакции при температуре T , S° – стандартная энтропия, ΔG_T° – стандартное изменение энергии Гиббса и др., имеют особое значение в химической термодинамике.

Символом стандартной величины является верхний правый индекс в обозначении свойства в виде маленького кружочка ($^\circ$).

Стандартные величины характеризуют такой процесс, все участники которого находятся в *стандартных состояниях*. Сказанное имеет следующий смысл. Неважно, как на самом деле протекает химическая реакция, каковы условия ее проведения, что происходит в процессе химического превращения веществ. Важно только, чтобы до начала реакции и в ее конце состояния исходных реагентов и состояния конечных продуктов были *стандартными*. Если при этом температура и давление до начала реакции равны температуре и давлению в ее конце, то говорят о *стандартном тепловом эффекте* реакции, протекающей при заданных и постоянных T и p : ΔH_T° , $T, p = \text{const}$.

Дадим определение стандартного состояния для чистых твердых, жидких веществ и газообразных веществ. **Стандартным состоянием чистой жидкости (кристаллического вещества)** является реальное состояние этого вещества при данной (любой!) температуре под давлением в одну атмосферу ($p = p^\circ = 1$ атм).

Понятие стандартного состояния газа намного сложнее. Мы ограничимся следующим определением: *стандартное состояние идеального газа* есть его состояние при данной температуре под давлением $p^\circ = 1$ атм. *Стандартным состоянием реального** газа является некое гипотетическое (воображаемое) состояние, в котором газ ведет себя как идеальный и имеет при данной температуре давление, равное 1 атм. В обычном состоянии, когда $p^\circ = 1$ атм, можно считать, что реальное состояние любого газа практически не отличается от стандартного.

Далее мы будем иметь дело с газообразными веществами при $p \leq 1$ атм. При таких давлениях свойства ν молей газа практически строго описываются уравнением

$$pV = \nu RT, \quad (3.2.2)$$

т. е. газ можно считать идеальным.

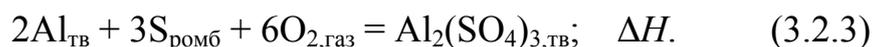
Для сравнения термодинамических свойств различных веществ и облегчения расчетов по справочным данным величины свойств приводятся к одной и той же температуре, которую принято называть стандартной. В настоящее время практически во всем мире принята *стандартная температура*, равная 298,15 К (25,00°C). Она указывается сокращенно в виде правого нижнего индекса 298. Например, стандартное изменение энтальпии реакции при стандартной температуре обозначается символом ΔH_{298}° . Заметим, что ранее в нашей литературе некоторое время стандартной считалась температура, равная 293,15 К (20,00°C).

Подчеркнем, что понятие стандартной температуры не имеет никакого отношения к стандартному состоянию, которое может наблюдаться при *любой* температуре (в том числе, и стандартной). Например, ΔH_{500}° – стандартный тепловой эффект реакции при $T = 500$ К; ΔG_{298}° – стандартное изменение энергии Гиббса при стандартной температуре; S_{298}° – стандартная энтропия вещества при стандартной температуре.

Как известно, все вещества делятся на простые и сложные (соединения). Простые вещества состоят из атомов одного и того же элемента, сложные – из атомов или ионов различных элементов.

* Понятия идеального и реального газа будут рассмотрены в последующих лекциях.

Для любого сложного вещества можно записать уравнение реакции его образования из простых веществ, независимо от того, осуществима эта реакция в реальности или сложное вещество получается другими способами. Если дополнить это уравнение записью теплового эффекта реакции ΔH , то мы получим так называемое *термохимическое уравнение*. Например,



Термохимическим уравнением называется уравнение типа (3.2.3) не только для реакции образования соединения из простых веществ, но и для *любой другой* химической реакции.

Если все участники реакции находятся в своих стандартных состояниях и при стандартной температуре ($T = 298 \text{ K}$), то изменение энтальпии этой реакции $\Delta H = \Delta H_{298}^\circ$. Тогда в соответствии с фундаментальным соотношением (3.2.1) для реакции (3.2.3)

$$\Delta H_{298}^\circ = H_{298}^\circ(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3,\text{тв}}) - 2H_{298}^\circ(\text{Al}) - 3H_{298}^\circ(\text{S}_{\text{ромб}}) - 6H_{298}^\circ(\text{O}_{2,\text{газ}}).$$

Условно принято, что стандартная энтальпия образования простых веществ, наиболее устойчивых в стандартном состоянии, равна нулю.

Данная договоренность – ни что иное, как выбор условной точки отсчета энтальпии веществ. Следуя этой договоренности, мы должны записать:

$$H_{298}^\circ(\text{Al}) = 0, \quad H_{298}^\circ(\text{S}_{\text{ромб}}) = 0 \quad \text{и} \quad H_{298}^\circ(\text{O}_{2,\text{газ}}) = 0.$$

Тогда для стандартного изменения энтальпии реакции образования сульфата алюминия из простых веществ получаем:

$$\Delta H_{298}^\circ = H_{298}^\circ(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3,\text{тв}}). \quad (3.2.4)$$

Последнее равенство, весьма простое по форме, имеет глубокое содержание и носит принципиальный характер. Оно дает определение энтальпии вещества в условно выбранной шкале отсчета величин H : *стандартная энтальпия H_{298}° любого вещества – это стандартный тепловой эффект ΔH_{298}° реакции образования 1 моля данного вещества из простых веществ.*

Поскольку величина ΔH_{298}° принципиально может быть найдена путем экспериментальных измерений, т. е. опытным путем, соотношения, аналогичные равенству (3.2.4), позволяют получить

значения стандартных энтальпий любых веществ. Таким образом решается проблема, связанная с невозможностью определения абсолютных значений энтальпии.

Чтобы подчеркнуть физический смысл стандартной энтальпии вещества, а именно то, что ее величина принимается равной стандартному тепловому эффекту реакции образования 1 моля вещества из простых веществ, ее принято называть стандартной *энтальпией (теплотой) образования вещества* и обозначать $\Delta H_{f,298}^{\circ}$. Буква «f» в правом нижнем индексе – начальная буква английского слова «formation» (образование, формирование).

Таким образом, для сульфата алюминия $H_{298}^{\circ}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3,\text{ТВ}}) \equiv \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3,\text{ТВ}})$, для любого другого вещества:

$$H_{298}^{\circ} \equiv \Delta H_{f,298}^{\circ}. \quad (3.2.5)$$

По своему смыслу стандартная энтальпия вещества, или, что то же самое, стандартный тепловой эффект реакции образования 1 моля вещества, относится к 1 молю вещества, поэтому единицы измерения $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ – Дж/моль.

Тождество (3.2.5), как мы увидим далее, лежит в основе всей термохимии.

Теперь рассмотрим понятие простого вещества в термохимии более детально. Известно, что один и тот же элемент может образовывать несколько простых веществ. Например, элемент йод (I) может существовать в виде кристаллического ($\text{I}_{2,\text{ТВ}}$), жидкого ($\text{I}_{2,\text{Ж}}$), газообразного ($\text{I}_{2,\text{ГАЗ}}$) йода и атомарного йода в газовой фазе ($\text{I}_{\text{ГАЗ}}$). Некоторые элементы в твердом состоянии образуют различные аллотропные модификации. Например, углерод в твердом состоянии может существовать в виде алмаза ($\text{C}_{\text{АЛМАЗ}}$), графита ($\text{C}_{\text{ГРАФИТ}}$), карбина, фуллеритов ($\text{C}_{60,\text{ТВ}}$ и др.) или нанотрубок различных типов. Поэтому при рассмотрении стандартной энтальпии образования сложного вещества необходимо заранее договориться о том, какое простое вещество из нескольких выбирается и записывается в левой части термохимического уравнения, подобного уравнению образования $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3,\text{ТВ}}$ (3.2.3).

Условились считать, что *стандартная энтальпия (теплота) образования вещества* $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ – это изменение энтальпии в процессе образования этого вещества, находящегося в стандартном состоянии и при стандартной температуре, из простых ве-

ществ, также находящихся в стандартных состояниях и при стандартной температуре, причем простые вещества выбираются в том агрегатном состоянии и в той кристаллической модификации, которые являются *наиболее устойчивой формой существования* данного химического элемента при $T = 298 \text{ К}$.

По этой причине стандартная теплота образования $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3,\text{тв}}$ соответствует образованию этой соли не из моноклинной серы, а из ромбической – наиболее устойчивой модификации простого вещества серы при $T = 298 \text{ К}$. Для элемента кислорода наиболее устойчивой формой существования при $p = p^\circ = 1 \text{ атм}$ и $T = 298 \text{ К}$ является газообразный кислород ($\text{O}_{2,\text{газ}}$), но не озон ($\text{O}_{3,\text{газ}}$). Что касается третьего элемента, из которого состоит $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, – алюминия, то он в стандартном состоянии существует в виде единственной кристаллической модификации, т. е. образует одно простое вещество.

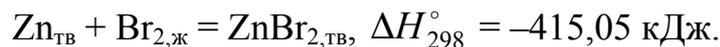
Поэтому $\Delta H_{f,298,S_{\text{ромб}}}^\circ = 0$, но $\Delta H_{f,298,S_{\text{монокл}}}^\circ \neq 0$; $\Delta H_{f,298,\text{O}_{2,\text{газ}}}^\circ = 0$, но $\Delta H_{f,298,\text{O}_{3,\text{газ}}}^\circ \neq 0$; $\Delta H_{f,298,\text{Br}_{2,\text{ж}}}^\circ = 0$, но $\Delta H_{f,298,\text{Br}_{2,\text{газ}}}^\circ \neq 0$; $\Delta H_{f,298,\text{C}_{\text{графит}}}^\circ = 0$, но $\Delta H_{f,298,\text{C}_{\text{алмаз}}}^\circ \neq 0$ и т. д.

Теплоты образования из простых веществ атомов Н, С, О, Вг, I и др. также не равны нулю, например: $\Delta H_{f,298,\text{O}_{\text{газ}}}^\circ \neq 0$, $\Delta H_{f,298,\text{Br}_{\text{газ}}}^\circ \neq 0$.

Существует ряд исключений по поводу выбора простого вещества в термохимии. Так, фосфор (Р) в твердом состоянии имеет свыше 10 полиморфных модификаций, из которых важнейшими являются белый ($\text{P}_{\text{бел}}$), красный ($\text{P}_{\text{красн}}$) и черный ($\text{P}_{\text{черн}}$) фосфор. Наиболее термодинамически устойчивым в стандартном состоянии ($p^\circ = 1 \text{ атм}$ и $T = 298 \text{ К}$) является черный фосфор, но простым веществом выбран белый фосфор, и стандартная энтальпия образования принимается равной нулю для белого фосфора: $\Delta H_{f,298,\text{P}_{\text{бел}}}^\circ = 0$.

Рассмотрим несколько примеров.

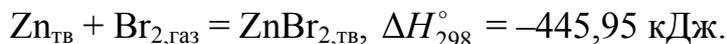
Образование 1 моля кристаллического бромида цинка из простых веществ описывается термохимическим уравнением



Простые вещества $\text{Zn}_{\text{тв}}$ и $\text{Br}_{2,\text{ж}}$ являются наиболее устойчивыми формами существования элементов Zn и Br при $p^\circ = 1 \text{ атм}$ и $T = 298 \text{ К}$, и для них стандартные теплоты образования равны нулю. Поэтому $\Delta H_{f,298,\text{ZnBr}_{2,\text{тв}}}^\circ = \Delta H_{298}^\circ = -415,05 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

3. Термохимия

Тот же бромид цинка можно представить образующимся из цинка и газообразного брома. Соответствующее термохимическое уравнение имеет вид

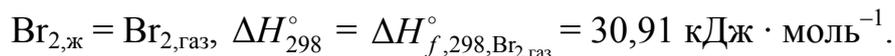


Однако, несмотря на то, что $\text{Zn}_{\text{ТВ}}$ и $\text{Br}_{2,\text{газ}}$ – простые вещества, стандартный тепловой эффект данной реакции не является стандартной теплотой образования $\text{ZnBr}_{2,\text{ТВ}}$ из простых веществ:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -445,95 \text{ кДж} \neq \Delta H_{f,298,\text{ZnBr}_{2,\text{ТВ}}}^{\circ}.$$

Причина в том, что газообразный бром – не самое устойчивое простое вещество, в форме которого элемент Br может существовать в стандартном состоянии и при $T = 298 \text{ К}$.

Газообразный бром образуется из более термодинамически устойчивого жидкого брома в соответствии с термохимическим уравнением



Процесс протекает с поглощением теплоты в количестве $\approx 31 \text{ кДж}$ (на 1 моль Br_2), и эта относительная неустойчивость $\text{Br}_{2,\text{газ}}$ делает реакцию образования $\text{ZnBr}_{2,\text{ТВ}}$ из газообразного брома более энергетически выгодной по сравнению с реакцией образования $\text{ZnBr}_{2,\text{ТВ}}$ из жидкого брома: $|-445,96| > |-415,05|$.

Стандартные теплоты образования химических соединений из простых веществ ($\Delta H_{f,298}^{\circ}$) представлены в справочных таблицах важнейших термодинамических свойств веществ и позволяют вычислять стандартные тепловые эффекты химических реакций ΔH_{298}° . В основе принципа расчета реакций ΔH_{298}° лежит закон Гесса. Легко показать, что стандартный тепловой эффект реакции равен разности между суммой стандартных теплот образования продуктов реакции и суммой стандартных теплот образования исходных реагентов с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum_{j=1}^n \nu_j \Delta H_{f,298,j}^{\circ} - \sum_{i=1}^m \nu_i \Delta H_{f,298,i}^{\circ}, \quad (3.2.6)$$

где $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ – стандартная теплота образования химического соединения из простых веществ, $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; ν – количества веществ, соответствующие стехиометрическим коэффициентам уча-

стников реакции (индекс «*j*» соответствует продуктам реакции, индекс «*i*» – исходным реагентам), моль.

Уравнение (3.2.6) удобнее записывать в более компактной форме, аналогично уравнению (3.2.1), которое, фактически, и является термодинамическим обоснованием (3.2.6): в стандартных состояниях для всех веществ – участников реакции $H_i = H_{298,i}^\circ = \Delta H_{f,298}^\circ$, и поэтому $\sum \nu_i H_i = \Delta H = \Delta H_{298}^\circ = \sum \nu_i H_{298,i}^\circ = \sum \nu_i \Delta H_{f,298,i}^\circ$. Отсюда

$$\Delta H_{298}^\circ = \sum \nu_i \Delta H_{f,298,i}^\circ \quad (3.2.7)$$

Так же как и в алгебраической сумме (3.2.1), в уравнении (3.2.7) для продуктов реакции $\nu_i > 0$, для исходных реагентов $\nu_i < 0$.

Последнее соотношение часто называют первым следствием из закона Гесса. Но не следует забывать, что в его основе лежит представление об энтальпии как функции состояния (см. уравнение (3.2.1)) и способ определения величины энтальпии вещества по отношению к условно выбранной точке отсчета – величинам энтальпий простых веществ, принятым равными нулю.

Стандартные тепловые эффекты реакций с участием веществ, которые способны окисляться (сгорать) в кислороде, можно также рассчитывать на основании справочных данных о стандартных теплотах сгорания веществ. В учебниках по физической химии приводится вывод нижеследующей формулы:

$$\Delta H_{298}^\circ = \sum_{i=1}^n \nu_i \Delta H_{\text{сгор},298,i}^\circ - \sum_{j=1}^m \nu_j \Delta H_{\text{сгор},298,j}^\circ \quad (3.2.8)$$

где $\Delta H_{\text{сгор},298}^\circ$ – стандартная теплота сгорания химического соединения, кДж · моль⁻¹; ν – количества веществ, соответствующие стехиометрическим коэффициентам участников реакции (индекс «*j*» соответствует продуктам реакции, индекс «*i*» – исходным реагентам), моль.

В более компактной форме:

$$\Delta H_{298}^\circ = \sum \nu_i \Delta H_{\text{сгор},298,i}^\circ \quad (3.2.9)$$

В алгебраической сумме (3.2.9) для продуктов реакции $\nu_i < 0$, для исходных реагентов $\nu_i > 0$. В соответствии с формулой (3.2.9) тепловой эффект реакции равен разности между суммой стандартных теплот сгорания исходных реагентов и суммой стандартных

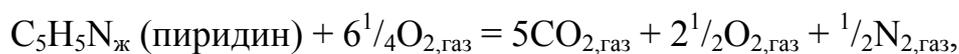
теплот сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов. Формулу (3.2.9) называют вторым следствием из закона Гесса.

Стандартная теплота сгорания $\Delta H_{\text{сгор},298}^{\circ}$ химического соединения – это тепловой эффект, сопровождающий процесс окисления 1 моля химического соединения газообразным молекулярным кислородом в стандартных состояниях этих веществ и $T = 298 \text{ К}$ с образованием также находящихся в стандартных состояниях определенных продуктов реакции.

Продуктами реакции могут быть $\text{CO}_{2,\text{газ}}$, $\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$, $\text{N}_{2,\text{газ}}$ (если в состав соединения входит элемент азот N), $\text{HГ}_{\text{газ}}$ (для галогенсодержащих соединений, например, CH_3Cl , $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ и т. п.) и др.

Стандартные теплоты сгорания молекулярного кислорода и продуктов окисления, естественно, равны нулю: $\Delta H_{\text{сгор},298,\text{O}_{2,\text{газ}}}^{\circ} = 0$, $\Delta H_{\text{сгор},298,\text{N}_{2,\text{газ}}}^{\circ} = 0$, $\Delta H_{\text{сгор},298,\text{HCl}_{\text{газ}}}^{\circ} = 0$ и т. д.

Примером термохимического уравнения реакции сгорания (окисления молекулярным $\text{O}_{2,\text{газ}}$) может служить уравнение для процесса сгорания азотсодержащего органического соединения пиридина:



стандартный тепловой эффект которого при $T = 298 \text{ К}$ равен:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \Delta H_{\text{сгор},298,\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_{\text{ж}}}^{\circ} = -2577 \text{ кДж}.$$

Часто невозможно определить $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ химических соединений непосредственно путем измерения этой величины, так как соответствующая реакция взаимодействия простых веществ не происходит вообще или протекает с очень малой скоростью. В то же время теплоты сгорания соединений, в особенности органических, сравнительно легко определяются экспериментально. Величины $\Delta H_{\text{сгор},298}^{\circ}$ химических соединений приводятся в справочниках и широко используются для вычисления тепловых эффектов реакций между органическими веществами.

Далее сделаем важное замечание по поводу терминологии. Термин «тепловой эффект реакции» в настоящее время рекомендуется заменять термином «изменение энтальпии реакции». Нередко в учебной литературе вместо строгого термина «изменение энтальпии реакции» используется более краткий – «энтальпия ре-

акции». При употреблении его не следует забывать, что имеется в виду, конечно же, не сама энтальпия (H), а *изменение* энтальпии (ΔH). Аналогично этому, стандартную теплоту образования вещества $\Delta H_{f,298}^\circ$ часто называют изменением стандартной энтальпии образования вещества, или просто стандартной энтальпией образования вещества.

В заключение раздела приведем несколько вопросов, самостоятельная работа с которыми позволит вам проверить, насколько успешно усвоен соответствующий учебный материал.

1. Пользуясь справочными данными по стандартным энтальпиям образования веществ, запишите термохимическое уравнение реакции образования жидкой воды из простых веществ.

2. Можно ли, не пользуясь справочной литературой, заранее предсказать, в каком случае поглотится больше теплоты при испарении 1 моля жидкой воды – при проведении процесса в замкнутом объеме или при изобарическом испарении жидкости?

3. Стандартная энтальпия образования газообразной воды равна $-241,81$ кДж/моль, стандартная энтальпия образования жидкой воды равна $-285,83$ кДж/моль. Почему в процессе образования жидкой воды выделяется больше теплоты?

4. Как объяснить тот известный факт, что величины стандартной энтальпии образования подавляющего числа соединений из простых веществ отрицательны?

5. Стандартная энтальпия сгорания (теплота сгорания) графита равна $-393,51$ кДж/моль. Какой смысл, помимо того, который вытекает из определения $\Delta H_{\text{сгор},298}^\circ$, имеет эта величина?

6. Пользуясь справочными данными по стандартным теплотам образования соединений из простых веществ, определите изменение внутренней энергии в процессе испарения 1 моля жидкого брома при стандартной температуре. Поясните полученный результат.

7. Стандартная теплота образования парообразной ртути равна $61,30$ кДж/моль. Что больше по величине – энтальпия жидкой или энтальпия парообразной ртути?



ТЕМПЕРАТУРА. ТЕПЛОЕМКОСТЬ. ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛООВОГО ЭФФЕКТА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

ЛЕКЦИЯ 8

Вопросы, обсуждаемые в разделе 4:

1. *Понятие идеального газа в термодинамике. Газовые законы Бойля – Мариотта и Гей-Люссака. Внутренняя энергия идеального газа, закон Джоуля.*

2. *Температура как интенсивное свойство системы. Закон термического равновесия (нулевой закон термодинамики).*

3. *Различные термометрические шкалы, температурная шкала Цельсия, газовая температурная шкала, термодинамическая шкала температур, их сопоставление. Понятие абсолютного нуля температур.*

4. *Теплоемкость. Теплоемкость средняя и истинная. Теплоемкость вещества – изобарическая и изохорическая.*

5. *Зависимость теплоемкости от температуры. Стандартная молярная теплоемкость вещества, единицы измерения, физический смысл.*

6. *Зависимость энтальпии вещества от температуры. Формула для расчета количества теплоты, необходимой для изобарического нагревания вещества в заданном интервале температур.*

7. *Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Дифференциальная и интегральная формы закона Кирхгофа.*

Тема 4.1. Понятие идеального газа в термодинамике. Газовые законы Бойля – Мариотта и Гей-Люссака. Внутренняя энергия идеального газа, закон Джоуля

В предыдущих лекциях несколько раз мы обращались к понятию идеального газа, свойства которого определяются уравнением (3.2.2), называемым уравнением Менделеева – Клапейрона. Теперь

мы рассмотрим это понятие более детально. Парообразные (или газообразные) вещества опытным путем были исследованы достаточно подробно еще в XVII в., поскольку из трех агрегатных состояний вещества газообразное является самым простым. Объясняется это тем, что силы межмолекулярного взаимодействия в газах очень малы и ими при определенных условиях можно пренебречь. Напомним, что действующим началом в паровом тепловом двигателе, изучение которого во многом определило возникновение термодинамики, является теплота нагретого водяного пара. Объемная работа (работа сжатия или расширения газа) – один из важнейших видов работы, для расчета которой, в зависимости от условий проведения процесса, получены соответствующие термодинамические выражения. Управление современными технологическими процессами, а также процессами горения всевозможных топлив (космическая техника, направленные взрывы и др.) невозможно без досконального знания особенностей поведения вещества в газообразном состоянии. Сказанного достаточно для того, чтобы понять, насколько важна для практики информация о термодинамических свойствах газов.

Идеальный газ – эта простейшая термодинамическая модель простейшего (газообразного) состояния вещества. Согласно этой модели, идеальный газ обладает следующими свойствами:

1) его частицы не имеют собственного объема, что позволяет пренебречь суммарным объемом частиц по сравнению с объемом занимаемого газом сосуда;

2) частицы газа не взаимодействуют между собой, их столкновения являются упругими (кинетическая энергия частиц при этом не изменяется).

Таким образом, внутренняя энергия идеального газа представляет собой только энергию поступательного движения его частиц.

Модель идеального газа достаточно хорошо описывает свойства реальных газов при небольших давлениях (или при большом разрежении) и не слишком низких температурах. Именно при изучении поведения реальных газов при их большом разрежении и были получены экспериментальным путем все газовые законы, в том числе и уже упоминавшийся закон Менделеева – Клапейрона (3.2.2). Этот закон по своей сути является уравнением состояния идеального газа, так как дает однозначную связь между термодинамическими параметрами идеального газа – давлением (P), объемом (V) и температурой (T). Запишем (3.2.2) для 1 моля газа:

4. Температура. Теплоемкость. Зависимость теплового эффекта от температуры

$$PV = RT. \quad (4.1.1)$$

Из всех известных уравнений состояния уравнение (4.1.1) имеет самую простую математическую форму – факт, не требующий пояснений.

Для идеального газа справедлив установленный экспериментально закон Бойля (1662) – Мариотта (1676), по которому произведение давления P на объем V неизменного количества газа есть постоянная величина при постоянной температуре T :

$$(PV)_T = \text{const},$$

или

$$PV = f(T),$$

или

$$PV = \text{const} \cdot T. \quad (4.1.2)$$

Уравнения (4.1.1) и (4.1.2) эквивалентны.

Из уравнения (4.1.2) следует, что $P_1V_1 = f(T_1)$ и $P_2V_2 = f(T_2)$. При делении двух последних уравнений друг на друга при постоянном (одинаковом) объеме газа $V = V_1 = V_2$ получаем важное соотношение между давлением и температурой газа:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{f(T_1)}{f(T_2)} \quad (V = \text{const}). \quad (4.1.3)$$

Уравнение (4.1.3) называется законом Гей-Люссака (1802) и является так же, как и закон Бойля, законом природы. Его формулировка: *при постоянном объеме неизменной массы идеального газа отношение давлений газа зависит только от его температур.*

Поскольку в идеальном газе отсутствует взаимодействие между молекулами, то совершенно не важно, сжимается идеальный газ или нет – изменение его внутренней энергии при заданной температуре не зависит от его давления (или занимаемого им объема). Однако скорость хаотического поступательного движения частиц газа изменяется при изменении температуры, следовательно, его внутренняя (кинетическая) энергия должна зависеть от температуры. Сказанное можно выразить следующим образом:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0,$$

или

$$\Delta U_T = 0. \quad (4.1.4)$$

Выражения (4.1.4) представляют собой математическую запись экспериментально установленного закона Джоуля: *внутренняя энергия идеального газа не зависит от занимаемого им объема, а зависит только от температуры.*

Идеальный газ – это предельное состояние, к которому приближаются все реальные газы по мере снижения их давления и повышения температуры. И это понятно, так как при уменьшении давления молекулы газа оказываются все более удаленными друг от друга и свободными в своем поступательном движении и поэтому их межмолекулярным взаимодействием можно пренебречь. Высокие температуры способствуют увеличению скорости движения частиц газа, что приводит к быстротечности их столкновений, так что частицы не успевают вступить во взаимодействие друг с другом. Напротив, при низких температурах столкновения становятся «липкими» и межмолекулярным взаимодействием пренебречь уже нельзя. Принято считать, что любой газ, свойства которого подчиняются уравнению (4.1.1) в пределах точности до 1%, является идеальным. Как правило, поведение всех реальных газов становится «идеальным» при давлении, равном или меньше одной атмосферы ($P \leq 1$ атм, или $P \leq 10^5$ Па). Большинство реальных газов ведут себя как идеальные при обычных лабораторных условиях. Поэтому модель идеального газа очень широко используется на практике для описания свойств газов. Кроме того, она оказалась весьма полезной для теоретического описания термодинамического поведения газообразных веществ.

Тема 4.2. Понятие температуры в термодинамике.

Различные термометрические шкалы.

Термодинамическая шкала температур У. Томсона (Кельвина), ее сопоставление со шкалой Цельсия.

Понятие абсолютного нуля температуры

Понятие температуры самым прямым образом связано с нашими ощущениями теплоты или холода и со всеми возможными изменениями этих ощущений. Задолго до того, как наука пришла к

4. Температура. Теплоемкость. Зависимость теплового эффекта от температуры

необходимости количественной оценки тепловых ощущений, было уже известно, что при плотном соприкосновении двух тел между ними устанавливается тепловое (или термическое) равновесие. Например, рука, опущенная в теплую воду, оказывается нагретой до той же степени, что и вода. Закон термического равновесия так же, как и другие фундаментальные законы естествознания, обосновывается опытом, но не может быть доказан теоретически – это постулат. Впервые четкая формулировка этого закона появилась во второй половине XVIII в.: «Все тела, свободно сообщаящиеся друг с другом и не подверженные неравенству внешних условий, приобретают одну и ту же температуру, указываемую термометром. Все тела приобретают температуру окружающей среды». В настоящее время закон термического равновесия часто называют **нулевым законом термодинамики**.

Температура является тем свойством системы, которое определяет, будет ли эта система находиться в термическом равновесии с другими системами или нет. По сути, другого определения температуры нет, хотя и только что сделанное утверждение определением не является – ситуация, общая для всех фундаментальных термодинамических (физических) понятий. Экспериментально было установлено, что температура – *интенсивное свойство* системы, в отличие, например, от длины или массы, которые являются *экстенсивными свойствами*. Экстенсивные величины складываются, потому что они зависят от размеров системы (от лат. *extensivus* – протяженный, *intensivus* – напряженный). На законе сложения экстенсивных величин основан метод их измерения, сравнения их с другими, однородными с ними эталонными величинами: длина тела сравнивается с длиной эталонного образца длиной 1 м, масса тела – с эталонным образцом массой 1 кг и т. д. Однако измерить температуру так же, как измеряют экстенсивные свойства, невозможно, *температуры отдельных частей системы не складываются*. Если мы мысленно разделим на десять равных частей металлический стержень, то температура каждой из десяти частей будет такой же, какую имел целый стержень, но не в десять раз меньше. Каким же способом можно измерить температуру? Встречая теперь практически на каждом шагу термометры различной конструкции и всевозможные датчики температуры, мы не задумываемся о том, каким образом и какими усилиями наука ре-

шила проблему измерения температуры. На самом же деле задача оказалась очень непростой. Подтверждением тому является время появления термометрии – на несколько тысяч лет позже того, как человек научился измерять длину, площадь, массу.

При наблюдении за тепловыми ощущениями и при их анализе давно была замечена связь между изменениями тепловых ощущений, которые вызывают в нас какое-либо тело, и изменениями в самом теле. Другими словами, существует объективная связь между изменениями интенсивной величины – температуры и изменениями экстенсивной величины. Для создания термометра необходимо выбрать термометрическое вещество и экстенсивное свойство этого вещества. Еще в I–II вв. до н. э. были построены приборы – древние термоскопы, с помощью которых изменения температуры обнаруживали по изменению объема воздуха (термометрическое вещество) при его нагревании или охлаждении. В конце XVI в. появился термоскоп Галилея, работа которого основывалась на том же принципе. Прибор Галилея состоял из стеклянного шарика с припаянной к нему узкой стеклянной трубкой. Шарик нагревали в руках и опускали конец трубки в сосуд с водой, после охлаждения воздуха в шарике вода из сосуда поднималась вверх по трубке выше уровня воды в сосуде. К трубке прикрепляли шкалу с произвольно нанесенными делениями. Прибор Галилея не являлся термометром, так как не измерял температуру, а позволял только качественно судить о ее повышении или понижении. После Галилея были изобретены уже не газовые, а жидкостные термоскопы, которые представляли собой перевернутый прибор Галилея и заполнялись вместо воздуха водой, спиртом и, наконец, самой удобной для этих целей жидкостью – ртутью. В качестве экстенсивного свойства жидкости был выбран ее объем, об изменении которого при изменении температуры судят по изменению длины столбика жидкости в трубке термометра.

Для превращения термоскопа в термометр необходимо было установить количественную связь между уровнем жидкости в трубке прибора и температурой исследуемой системы. Это удалось сделать после того, как возникло и оформилось понятие о состояниях (точках) вещества с постоянной температурой.

Первая точка постоянной температуры была открыта на примере смеси воды со льдом – теперь известно, что температура

4. Температура. Теплоемкость. Зависимость теплового эффекта от температуры

такой смеси не зависит от соотношения воды и льда и практически не зависит от внешнего давления, поэтому такое состояние смеси с постоянной температурой очень легко воспроизводится. Открытие первой постоянной температуры датируется серединой XVII в.

Вторая постоянная точка – температура кипения воды – была установлена почти через 100 лет. И на это была серьезная причина, так как температура кипения воды (как и любой другой жидкости) заметно изменяется в зависимости от атмосферного давления. Примерно в 1742 г. Цельсий изобрел известный под его именем термометр с ртутью в качестве термометрической жидкости. При этом нужно было выбрать вид функциональной зависимости между изменениями температуры и изменениями объема ртути. Слово «выбрать» в данном контексте означает, что вид этой функциональной зависимости при построении температурной шкалы Цельсия так же, как и других температурных шкал, принципиально произволен, т. е. он не является законом природы, а основан на допущении. Подчеркнем еще раз, что установление температурной шкалы – это просто принятие ряда правил (допущений), по которым температуре приписываются числовые значения. Ведь понятие температуры постулировано, так как вытекает из постулата о термическом равновесии (нулевом законе термодинамики). Самым простым из всех возможных допущений является допущение о прямой пропорциональной зависимости между изменениями температуры и изменением объема ртути. Цельсий разбил изменение длины столбика ртути, соответствующее изменению температуры от точки плавления льда до точки кипения воды, на сто градусов и таким образом ввел во всеобщее применение стоградусную шкалу температур. Термометры со шкалой Цельсия часто называют ртутно-стеклянными термометрами.

Рассмотрим другую термометрическую шкалу, которой в качестве термометрического вещества соответствует идеальный газ. Среди различных термометрических свойств вещества, т. е. свойств, зависящих от температуры, вне конкуренции по чувствительности, точности измерений и воспроизводимости стоит давление газа при постоянном объеме. Для измерения температуры с помощью *газового термометра постоянного объема* используется закон Гей-Люссака (4.1.3). Как уже отмечалось, выбор математической зависимости $f(T)$ между изменениями температуры тела

и изменениями его свойств произволен и определяется соображениями удобства, поэтому отношение температурных функций заменили на простое отношение температур, положив, что $f(T_1) / f(T_2) = T_1 / T_2$. Тогда

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}. \quad (4.2.1)$$

Температуры T_1 и T_2 задаются физическими состояниями двух термостатов, с которыми газовый термометр поочередно приводится в состояние термического равновесия. Допустим, в одном термостате находится под давлением в одну атмосферу тающий лед ($T_1 = 0^\circ\text{C}$), в другом – кипящая под давлением в одну атмосферу вода ($T_2 = 100^\circ\text{C}$). Точные измерения давления газа в точках плавления и кипения воды показали, что

$$\frac{P_1}{P_2} = 0,73201. \quad (4.2.2)$$

Зная отношение P_1 / P_2 для двух температур, находят отношение T_1 / T_2 . Следовательно, в соответствии с допущением (4.2.1) получаем:

$$\frac{T_1}{T_2} = 0,73201. \quad (4.2.3)$$

Последнее отношение означает следующее: при постоянном объеме отношение температуры T_1 газа, находящегося при температуре тающего льда под давлением в одну атмосферу (стандартная температура плавления воды), к температуре T_2 этого же газа, находящегося при температуре кипения воды под давлением в одну атмосферу (стандартная температура кипения воды), равно 0,7320.

Не будет лишним подчеркнуть, что отношение (4.2.2) получено путем экспериментальных измерений свойств идеального газа и основано на объективно существующих газовых законах, но отношение (4.2.3) не является законом, так как определено произвольным выбором самого простого математического вида температурной функции $f(T)$: допустили, что $f(T) = T$.

Разумеется, само по себе отношение температур (4.2.3) недостаточно для того, чтобы получить значения температур T_1 и T_2 .

4. Температура. Теплоемкость. Зависимость теплового эффекта от температуры

Чтобы приписать определенные числа самим температурам, а не их отношению, сделано еще одно произвольное допущение, также исходя из соображений удобства. В стоградусной шкале Цельсия было принято, что стандартная температура T_2 кипения воды превышает стандартную температуру T_1 таяния льда на 100 градусов. Чтобы не усложнять ситуацию, вполне оправданным и удобным было принять это же допущение и для шкалы газового термометра:

$$T_1 - T_2 = 100. \quad (4.2.4)$$

Допущения (4.2.3) и (4.2.4) позволяют однозначно охарактеризовать каждую температуру *числом*. Действительно, решая совместно уравнения (4.2.3) и (4.2.4), получаем: $T_1 = 273,15^\circ$ и $T_2 = 373,15^\circ$. Итак, в идеальной газовой температурной шкале стандартная температура таяния льда (плавления воды) характеризуется числом 273,15, а стандартная температура кипения воды – числом 373,15. Остается установить связь между температурой T идеального газового термометра и температурой t в шкале Цельсия. В пределах от стандартной температуры таяния льда до стандартной температуры кипения воды зависимость между T и t с большой точностью передается уравнением

$$T = 273,15 + t, \quad (4.2.5)$$

которое является следствием уравнения Гей-Люссака (4.1.3) и принятых допущений (4.2.1) и (4.2.4).

В 1954 г. в современной термометрии реперная точка – стандартная температура плавления льда была заменена другой реперной точкой, а именно **тройной точкой (ТТ) воды**. Тройная точка воды соответствует трехфазному равновесию между жидкой, твердой и парообразной водой в отсутствие других газов, которое имеет место только при одном-единственном сочетании температуры и давления насыщенного пара: $T = 273,16^\circ$ ($t = 0,01^\circ\text{C}$), $P = 4,575$ мм рт. ст. Тройная точка воды (как и любого другого чистого индивидуального вещества) воспроизводится лучше, чем точка плавления льда. Численное значение температуры ТТ воды выбрано равным $273,16^\circ$ для того, чтобы сохранить традиционную разность температур в 100 градусов между стандартной точкой кипения воды и стандартной точкой плавления льда и разность температур между стандартной точкой плавления льда и ТТ воды, равную 0,01 градуса.

Идеальные газовые термометры широко используются для самых точных измерений температуры. В качестве термометрического вещества в них применяются такие газы, как водород, гелий и азот.

При высокой степени разрежения свойства этих газов незначительно отличаются от свойств идеальных газов в достаточно широком интервале температур. Точные измерения идеальным газовым термометром температуры стандартных точек кипения и плавления чистых веществ становятся событиями международного значения. Ряд основных и наиболее надежных реперных точек используются затем для калибровки других термометров и согласования различных температурных шкал.

Далее рассмотрим термодинамическую шкалу температур, или температурную шкалу Кельвина. Ее введение в термодинамику напрямую связано с работами Карно и вторым законом термодинамики. Карно показал, что периодически (циклически) действующая тепловая машина, о которой мы упоминали в лекции 2, может совершать работу *только при наличии двух источников теплоты* (их принято называть нагревателем и холодильником) с различными температурами T_1 и T_2 . Чтобы совершить механическую работу, тепловая машина Карно должна *получить* от нагревателя количество теплоты, равное Q_1 , и *отдать* (обязательное условие работы тепловой машины!) холодильнику количество теплоты, равное Q_2 . При этом чем больше величина Q_1 и меньше величина Q_2 , тем больше величина работы, которую совершает тепловая машина, и тем больше коэффициент ее полезного действия. Это фундаментальное открытие принято называть **принципом Карно**. У. Томсон (Кельвин), Клапейрон и Клаузиус, развивая идеи Карно, показали, что отношение Q_1 / Q_2 всецело определяется отношением неких температурных функций нагревателя и холодильника:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{f(T_1)}{f(T_2)}. \quad (4.2.6)$$

При использовании уравнения (4.2.6) нужно иметь в виду, что здесь записываются абсолютные (без учета их знаков) значения количеств теплоты, так как на самом деле полученная машиной теплота Q_1 положительна, а отданная холодильнику теплота Q_2 отрицательна ($Q_1 = -Q_2$).

Соотношение (4.2.6) носит абсолютный характер, т. е. это закон природы, который выражает объективную связь между температурой и экстенсивной величиной – количеством теплоты Q . Отношение Q_1 / Q_2 зависит только от температур нагревателя и холодильника, не зависит от применяемого термометра, от выбранной температурной шкалы, а также не зависит и от природы вещества, служащего рабочим телом в идеальной машине Карно.

Уравнение (4.2.6) имеет огромное значение для термодинамики в целом и для теплотехники (технической термодинамики) как одного из ее разделов. Мы уже говорили о том, что термодинамика как наука возникла и сформировалась на основе изучения, применения и совершенствования тепловых машин. Поэтому законы, которым подчиняется действие тепловых машин, одновременно являются и общими термодинамическими законами.

Посмотрим, какое важное следствие вытекает из принципа Карно. Уравнение (4.2.6), связывающее между собой экстенсивную величину и температуру, можно использовать для измерения температуры. У. Томсон (Кельвин) первый указал на такую возможность (1848–1854) и построил на основе этого уравнения термодинамическую шкалу температур. К тому времени температуру измеряли газовым термометром. Все, что было сказано выше о принципах построения идеальной газовой шкалы, применимо к созданию новой термометрической шкалы Кельвина, нужно только заменить отношение P_1 / P_2 в уравнении (4.1.3) на отношение Q_1 / Q_2 . В качестве первого допущения У. Томсон принял равенство $f(T_1) / f(T_2) = T_1 / T_2$, что аналогично допущению при построении идеальной газовой шкалы. Тогда из (4.2.6) получаем:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}. \quad (4.2.7)$$

Аналогично уравнениям (4.2.1) и (4.2.6) соотношение (4.2.7) имеет статус закона природы.

Вторым допущением У. Томсона было допущение (4.2.4) о том, что стандартная температура кипения воды превышает стандартную температуру таяния льда ровно на 100 градусов в новой температурной шкале.

Если обозначить стандартную температуру кипения воды через T_1 , а стандартную температуру таяния льда – T_2 , то при объединении уравнений (4.2.7) и (4.2.4) имеем:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} = \frac{T_2 + 100}{T_2}.$$

Не будем вдаваться в детали способа определения отношения Q_1 / Q_2 , предложенного Клапейроном и У. Томсоном, приведем только конечный результат:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} = \frac{T_2 + 100}{T_2} = 1,3661. \quad (4.2.8)$$

Из (4.2.8) следует, что $T_1 = 373,15^\circ$ и $T_2 = 273,15^\circ$. Естественно, что значения стандартных температур кипения и плавления воды по шкале Кельвина совпадают с аналогичными температурами в идеальной газовой шкале, так как допущения, принятые при построении этих двух независимых шкал, – одинаковые. Температуру в шкале Кельвина принято обозначать заглавной латинской буквой T , а численное значение температуры выражать в градусах Кельвина, например 355 К (без символа «°»). Шкала Кельвина получила название *термодинамической шкалы*. В 1954 г., как уже говорилось, в качестве легко воспроизводимой и точно устанавливаемой температуры была принята не температура плавления льда, а температура ТТ воды, т. е. та температура, при которой лед и вода находятся в равновесии под давлением своего насыщенного пара. В решении X генеральной конференции по мерам и весам (1954) записано: «Десятая генеральная конференция по мерам и весам решает определить термодинамическую шкалу температур посредством тройной точки воды, в качестве основной реперной точки, и приписать ей значение 273,16 градусов Кельвина, точно».

Цена градуса шкалы Кельвина совпадает с ценой градуса идеальной газовой шкалы, что не удивительно, имея в виду одинаковость двух допущений, принятых при построении этих температурных шкал. По этой же причине связь между температурой Кельвина и температурой по шкале Цельсия выражается тем же самым уравнением (4.2.5), которое получено для идеальной газовой шкалы. На вопрос о том, при какой температуре плавится лед при стандартном давлении, надо отвечать: «при 273,15 К, или при 0°C». На вопрос же о том, какова температура ТТ воды, следует отвечать: «273,16 К, или 0,01°C».

4. Температура. Теплоемкость. Зависимость теплового эффекта от температуры

Температура Кельвина входит как универсальная температурная функция во все уравнения термодинамики, в которых дается связь между температурой системы и ее термодинамическими свойствами. Ввиду всеобщности этой функции величину T называют **абсолютной термодинамической температурой**. Требуется пояснить термин «универсальная температурная функция». Почему не просто температура? Вспомним, что понятие температуры было постулировано – введено в термодинамику в связи с постулатом о тепловом равновесии, который назвали нулевым законом термодинамики. Температурой называли некое свойство, характеризующее состояние двух тел при их термическом равновесии, свойство, характеризующее бóльшую или меньшую степень нагретости тел и определяющее направление процесса теплопередачи. Это самое бóльшее, что можно сказать о температуре, но определение температуры принципиально дать нельзя, как и в случае с другими фундаментальными свойствами нашей Вселенной. Поэтому вид температурных функций $f(T_1)$ и $f(T_2)$ в фундаментальном уравнении (4.2.6) также не может быть известен, что, к счастью, не является проблемой. Независимо от математического выражения этих функций их отношение всегда будет одним и тем же и равным отношению Q_1 / Q_2 . Поэтому можно выбрать самую простую математическую форму записи этих функций, что и было сделано Кельвиным, и записать $T = f(\text{температура}) = T$.

Из фундаментального уравнения (4.2.7) следует важный вывод о существовании низшего предела температуры любой системы. В цикле Карно величина теплоты Q_2 (по модулю), отданной холодильнику, всегда меньше величины теплоты Q_1 (по модулю), полученной тепловой машиной от нагревателя. В предельном случае $|Q_2|$ может быть равна нулю, т. е. холодильник вообще не получит теплоты от машины. Все количество теплоты Q_1 превращается в работу. Температура такого холодильника, как следует из (4.2.7), в этом случае должна быть равна нулю: $T_2 = 0$. Это самая низкая из возможных температур. Существование самой низкой температуры – закон природы, следствие из принципа Карно и фундаментального уравнения (4.2.7). В шкале Кельвина эта температура численно характеризуется нулем и получила название **абсолютного нуля температур** и обозначается 0 К (ноль Кельвина). Слово «абсолютный» означает, что существует *естественное начало* отсчета температур.

В заключение темы 4.2. еще раз отметим, что температура является интенсивной термодинамической величиной. Кроме того, как следует из принципа Карно и фундаментального уравнения (4.2.7), значения температур нагревателя (T_1) и холодильника (T_2) определяются *только состояниями* нагревателя и холодильника. И это свойство температуры является общим для всех систем. Другими словами, *температура – функция состояния системы*. Следовательно, ее изменение не зависит от способа, каким был проведен теплообмен между системой и внешним миром. Конечное изменение температуры будем обозначать символом ΔT , бесконечно малое изменение – символом dT (аналогично тому, как мы записываем изменение любых других функций состояния: ΔU , ΔH , dU , dP , ΔV и др.).

ЛЕКЦИЯ 9

**Тема 4.3. Теплоемкость истинная и средняя,
изобарическая и изохорическая.
Зависимость теплоемкости от температуры.
Стандартная молярная теплоемкость вещества.
Формула для расчета количества теплоты,
необходимой для изобарического нагревания
вещества в заданном интервале температур**

Под *теплоемкостью* понимают количество теплоты, необходимое для нагревания некоторого определенного количества вещества на 1 К. Различают удельную и молярную теплоемкости.

Удельная теплоемкость $c_{уд}$, Дж \cdot кг⁻¹ \cdot К⁻¹, численно равна количеству теплоты (Дж), необходимому для нагревания единицы массы (1 кг) вещества на 1 К.

Молярная теплоемкость c , Дж \cdot моль⁻¹ \cdot К⁻¹, численно равна количеству теплоты (Дж), необходимому для нагревания единицы количества (1 моль) вещества на 1 К.

Различают также среднюю и истинную теплоемкости.

Пусть Q – количество теплоты, израсходованное для нагревания единицы массы вещества от температуры T_1 до температуры T_2 , тогда *средняя теплоемкость* в данном интервале температур $\bar{c}_{T_1-T_2}$ равна:

4. Температура. Теплоемкость. Зависимость теплового эффекта от температуры

$$\bar{c}_{T_1-T_2} = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{Q}{\Delta T}. \quad (4.3.1)$$

Если уменьшать экспериментально измеряемый интервал температур ΔT до бесконечно малой величины dT (на практике удается проводить измерения Q , соответствующие $\Delta T \ll 10^{-3}$ К), то можно получить выражение для **истинной теплоемкости** вещества при данной температуре T (c , или c_T):

$$c = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \bar{c}_{T_1-T_2} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (4.3.2)$$

Количество теплоты, которое необходимо сообщить системе для повышения ее температуры на 1 К, даже при одной и той же температуре зависит от условий, при которых осуществляется подвод теплоты к системе. Поэтому для одного и того же вещества значения истинной теплоемкости для данной температуры различаются при разных способах нагрева вещества.

Чаще всего в химической термодинамике имеют дело с процессами нагревания (охлаждения), протекающими при постоянных объеме ($V = \text{const}$) или давлении ($p = \text{const}$). Таким процессам соответствуют изохорная c_V ($V = \text{const}$) и изобарная c_p ($p = \text{const}$) теплоемкости, которые определяются следующими соотношениями:

$$c_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT}, \quad (4.3.3)$$

$$c_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{dH}{dT}, \quad (4.3.4)$$

где Q_V и Q_p – теплоты процессов, протекающих при постоянном объеме и давлении соответственно; U и H – внутренняя энергия и энтальпия системы соответственно.

Теплоемкость вещества зависит от температуры. Для температур выше комнатной эту зависимость обычно выражают в виде полиномов различной степени сложности:

$$c_p = a + bT + cT^2, \quad (4.3.5)$$

$$c_p = a + bT + \frac{c'}{T^2}, \quad (4.3.6)$$

где a , b , c и c' – коэффициенты, определяемые экспериментально для каждой отдельной системы (вещества) и справедливые в указанном интервале температур.

Поскольку большинство процессов, с которыми имеет дело исследователь на практике, протекают при постоянном давлении, важной термодинамической характеристикой любого вещества является его **стандартная молярная изобарная теплоемкость** $c_{p,298}^{\circ}$, Дж · моль⁻¹ · К⁻¹, т. е. теплоемкость 1 моля вещества в стандартном состоянии ($p = p^{\circ} = 1$ атм, $T = 298$ К). Смысл этой величины следующий: это количество теплоты, которое необходимо подвести к 1 молю данного вещества, находящегося при стандартном давлении и стандартной температуре, чтобы повысить его температуру на 1 К, не изменяя давления, под которым находится вещество.

Значения $c_{p,298}^{\circ}$ и эмпирических коэффициентов в уравнениях (4.3.5) и (4.3.6) приводятся в различных справочниках термодинамических свойств веществ. Часто при практических расчетах пренебрегают температурной зависимостью теплоемкости и полагают, что в данном интервале температур она практически постоянна и равна по величине $c_{p,298}^{\circ}$:

$$c_p^{\circ} \neq f(T) = c_{p,298}^{\circ}. \quad (4.3.7)$$

Проинтегрируем выражение (4.3.4) при условии, что процесс подвода или отбора теплоты протекает при $p = \text{const} = 1$ атм; при этом T_1 и T_2 – температуры вещества в исходном и конечном состояниях соответственно:

$$dH^{\circ} = c_p^{\circ} dT, \quad H_{T_2}^{\circ} - H_{T_1}^{\circ} = \int_{T_1}^{T_2} c_p^{\circ} dT. \quad (4.3.8)$$

Полагая справедливым приближенное равенство (4.3.7), имеем:

$$Q_P^{\circ} = \Delta H_{T_1-T_2}^{\circ} = H_{T_2}^{\circ} - H_{T_1}^{\circ} = c_{p,298}^{\circ} (T_2 - T_1). \quad (4.3.9)$$

В уравнении (4.3.9) величина $Q_P^{\circ} = \Delta H_{T_1-T_2}^{\circ}$ имеет следующий смысл: это количество теплоты, необходимое для нагревания 1 моля данного вещества (природа вещества скрыта в его стандартной теплоемкости $c_{p,298}^{\circ}$) от температуры T_1 до температуры T_2 .

Если нагревают не 1 моль, а n молей вещества, то расчет следует проводить по следующей формуле:

$$Q_P^\circ = \Delta H_{T_1-T_2}^\circ = n c_{p,298}^\circ (T_2 - T_1). \quad (4.3.10)$$

Формулы (4.3.9) и (4.3.10) имеют очень широкое практическое применение в химической технологии, поскольку дают возможность точно учесть характеристики теплопереноса в различных химических и физико-химических процессах, а также правильно рассчитать работу всевозможных технологических аппаратов и устройств.

Теплоемкость не является функцией состояния системы, или свойством вещества. Это функция (характеристика) процесса теплообмена, как это следует из определений (4.3.1) и (4.3.2): в этих формулах в числителях дробей стоит теплота – функция процесса. Именно поэтому значения изобарной и изохорной теплоемкостей для одного и того же количества одного и того же вещества различаются между собой.

Проиллюстрируем сказанное на примере идеального газа. Воспользуемся одним из возможных способов показать, что $c_p \neq c_V$. Попутно еще раз обсудим понятие объемной работы газа для данного конкретного случая – расширения газа при постоянном давлении.

Представим себе, что в цилиндре с идеально гладкими внутренними стенками находится 1 моль идеального газа. Газ ограничен от внешнего мира поршнем, внешние поверхности которого также идеально гладкие, так что скольжение поршня внутри цилиндра не сопровождается трением и, следовательно, не нужно учитывать ту теплоту, которая могла бы выделяться в результате трения поверхностей поршня и цилиндра. Внешнее давление над поршнем постоянно, обозначим его символом $p_{\text{внеш}}$. В первом опыте с помощью заглушки зафиксируем поршень неподвижно, тем самым обеспечим условие постоянства объема при нагревании газа: $V = \text{const}$ (изохорный процесс). Сообщим газу то количество теплоты Q_V , которое точно соответствует повышению его температуры на 1 К. Запишем, что $Q_V = c_V$.

Теперь проведем второй опыт, в котором будем нагревать газ при постоянном давлении. Уберем заглушку, приведем газ в контакт с внешним нагревателем и сообщим газу количество теплоты Q_P , необходимое для повышения его температуры на 1 К. В соответствии с законом Гей-Люссака, расширяясь при нагревании, газ

увеличивает свой объем, сохраняя постоянным свое давление. При этом внешнее давление в процессе расширения газа также поддерживается постоянным и равным давлению газа: $p_{\text{внеш}} = p = \text{const}$. Изобарическое расширение газа в таких условиях называют *обратимым* расширением, о чем мы будем подробнее говорить в последующих лекциях. При расширении против постоянного давления идеальный газ совершает положительную работу, которая рассчитывается по формуле (2.5.9). Для обратимого расширения мы можем в этой формуле заменить внешнее давление $p_{\text{внеш}}$ давлением газа p и записать ее следующим образом:

$$A = p\Delta V. \quad (4.3.11)$$

Поскольку мы нагрели газ на 1 К, во втором опыте можно записать, что $Q_p = c_p$.

Теперь обратимся к выражению (3.1.10), которое дает связь между количествами теплоты Q_p и Q_V и носит абсолютно универсальный характер, т. е. справедливо не только для химических реакций, но и для любых термодинамических процессов. Применим его к нагреванию идеального газа в изохорном и изобарном процессах, заменив Q_p и Q_V на c_p и c_V соответственно. Получим:

$$c_p = c_V + p\Delta V. \quad (4.3.12)$$

Из уравнения Менделеева – Клапейрона (4.1.1) для 1 моля идеального газа следует, что при $p = \text{const}$ $\Delta V = (R / p)\Delta T$. По условию проведения опыта $\Delta T = 1$ К. Тогда $p\Delta V = R$ и

$$c_p = c_V + R. \quad (4.3.13)$$

Соотношение (4.3.13) представляет собой достаточно важный итог.

Во-первых, оно показывает, что величина теплоемкости зависит от характера процесса теплообмена, т. е. теплоемкость не является функцией состояния.

Во-вторых, при выводе этого соотношения становится понятным, почему для идеального газа величина изобарной теплоемкости больше величины изохорной теплоемкости. При нагревании газа на 1 К в изохорном процессе вся подводимая теплота идет на увеличение его внутренней энергии: $\Delta U = Q_V = c_V$. Чтобы нагреть 1 моль идеального газа на 1 К при постоянном давлении, требуется дополнительно сообщить ему некоторое количество теплоты,

4. Температура. Теплоемкость. Зависимость теплового эффекта от температуры

которая идет не на нагревание (т. е. на увеличение его внутренней энергии), а на совершение работы против внешнего давления: $Q_p = c_p = \Delta U + R = c_V + R$.

И, в-третьих, уравнение (4.3.13) и его вывод позволяют понять физический смысл универсальной газовой постоянной R . Эта постоянная, равная 8,314 Дж/(моль · К), численно равна обратимой работе расширения 1 моля идеального газа против постоянного внешнего давления при нагревании газа на 1 К. Размерность постоянной R в точности соответствует сказанному.

ЛЕКЦИЯ 10

Тема 4.4. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Закон Кирхгофа в дифференциальной и интегральной формах

Способы расчета тепловых эффектов химических реакций, рассмотренные в лекции 7, позволяют определить тепловой эффект химической реакции только при $T = 298$ К. При $T \neq 298$ К значение теплового эффекта будет иным вследствие того, что энтальпия участников химической реакции зависит от температуры. В лекции 7, говоря о тепловом эффекте реакции (3.2.1) при постоянном давлении, мы записали выражение для ΔH в виде алгебраической суммы молярных энтальпий каждого вещества. Перепишем это уравнение еще раз и посмотрим, каким образом можно получить из него температурную зависимость теплового эффекта реакции:

$$\Delta H = \sum \nu_i H_i. \quad (4.4.1)$$

Продифференцируем выражение (4.4.1) по температуре при постоянном давлении, получим:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial \sum \nu_i H_i}{\partial T} \right)_P = \sum \nu_i \left(\frac{\partial H_i}{\partial T} \right)_P.$$

В последнем уравнении производная молярной энтальпии H_i вещества по температуре есть молярная изобарная теплоемкость c_p в соответствии с ее определением по формуле (4.3.4). Поэтому последнее уравнение можно переписать следующим образом:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \sum v_i c_{p,i}.$$

Алгебраическую сумму молярных теплоемкостей участников реакции принято записывать коротко в виде символа Δc_p и называть изменением теплоемкости химической реакции. Являясь только результатом алгебраического суммирования молярных изобарных теплоемкостей веществ с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции, величина Δc_p не имеет физического смысла. В зависимости от величин молярных теплоемкостей и стехиометрии реакции Δc_p может быть как положительным, так и отрицательным числом. Алгебраическая сумма теплоемкостей рассчитывается так же, как аналогичные суммы для любых термодинамических свойств участников реакции: стехиометрические коэффициенты продуктов берутся со знаком «+», исходных веществ – со знаком «-»:

$$\Delta c_p = \sum_{j=1}^m v_j c_{p,j} - \sum_{i=1}^n v_i c_{p,i}. \quad (4.4.2)$$

Таким образом, окончательно мы получаем:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \Delta c_p. \quad (4.4.3)$$

Выражение (4.4.3) представляет собой дифференциальную форму уравнения Кирхгофа и выражает зависимость теплового эффекта реакции ΔH от температуры. Как любая производная, она имеет следующий смысл применительно к нашей конкретной ситуации – это скорость изменения величины теплового эффекта реакции при изменении температуры взаимодействия веществ: чем больше численное значение Δc_p реакции, тем сильнее влияет температура на величину ΔH . Если, при этом, $\Delta c_p > 0$, то повышение температуры приводит к увеличению теплового эффекта. И наоборот, при $\Delta c_p < 0$ повышение температуры уменьшает величину теплового эффекта.

Не забудем о размерностях величин в уравнении (4.4.3). Тепловой эффект реакции измеряется в джоулях, поэтому производная имеет размерность Дж/К, размерность Δc_p является результатом умножения стехиометрических коэффициентов v_i

4. Температура. Теплоемкость. Зависимость теплового эффекта от температуры

(моль) на молярные теплоемкости c_p (Дж/(моль · К)), т. е. тоже Дж/К, или Дж · К⁻¹.

Зависимость теплового эффекта химической реакции при постоянном давлении от температуры при стандартном давлении $p^\circ = 1$ атм имеет следующий вид:

$$\frac{d\Delta H^\circ}{dT} = \Delta c_p^\circ. \quad (4.4.4)$$

В интегральной форме:

$$\Delta H_{T_2}^\circ = \Delta H_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p^\circ dT. \quad (4.4.5)$$

Если $T_1 = 298$ К, а $T_2 = T$, тогда:

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta c_p^\circ dT. \quad (4.4.6)$$

Уравнения (4.4.5) и (4.4.6) выражают закон Кирхгофа в интегральной форме. В выражениях (4.4.4)–(4.4.6) ΔH_{298}° , ΔH_T° , $\Delta H_{T_1}^\circ$, $\Delta H_{T_2}^\circ$ представляют собой стандартные тепловые эффекты химической реакции при температурах 298 К, T , T_1 и T_2 соответственно; Δc_p° – изменение стандартной молярной изобарной теплоемкости химической реакции, Дж · К⁻¹.

Значение Δc_p° химической реакции рассчитывается аналогично Δc_p по формуле (4.4.7), где c_p° – стандартная молярная изобарная теплоемкость вещества:

$$\Delta c_p^\circ = \sum_{j=1}^m \nu_j c_{p,j}^\circ - \sum_{i=1}^n \nu_i c_{p,i}^\circ. \quad (4.4.7)$$

Таким образом, для вычисления теплового эффекта химической реакции ΔH_T° при заданной температуре T используют уравнения (4.4.6) и (4.4.7). При этом предварительно необходимо рассчитать значение стандартного теплового эффекта химической реакции ΔH_{298}° при стандартной температуре $T = 298$ К. Отдельный вопрос – вычисление Δc_p° . При проведении численных расчетов по уравнению (4.4.6) необходимо задать вид зависимости c_p° от температуры. Он определяется точностью имеющихся термодинамических данных и требуемой точностью расчета ΔH_T° . Если важна высокая точность

расчета ΔH_T° , то при вычислении Δc_p° по формуле (4.4.7) следует учесть зависимость теплоемкостей участников химической реакции от температуры. Температурная зависимость теплоемкости вещества аналитически представляется в виде полиномов (4.3.5) и (4.3.6). Можно воспользоваться, например, полиномом (4.3.6) и тогда:

$$\Delta c_p^\circ = \Delta a + \Delta bT + \frac{\Delta c'}{T^2}. \quad (4.4.8)$$

В этих случаях интеграл в уравнении (4.4.6) разделяется на соответствующее число табличных интегралов и получение конечного результата не представляет какой-либо сложности.

Однако в ряде случаев точные сведения о теплоемкости веществ отсутствуют, во многих других – недостаточно точны данные по стандартным энтальпиям образования веществ, участвующих в реакции. В этих случаях часто приходится использовать те или иные способы приближенной оценки Δc_p° и важно представлять себе масштабы возможных ошибок расчета. Кроме того, использование неоправданно сложных полиномов для расчета Δc_p° может создать ошибочное представление о высокой точности расчета теплового эффекта реакции. Поэтому необходимо четко представлять себе относительную роль первого и второго слагаемого в уравнении (4.4.6) и величину погрешностей, которые могут возникнуть в результате использования приближенного выражения для Δc_p° .

Полезно иметь в виду, что Δc_p° химических реакций обычно не превышает по абсолютной величине 80 Дж/К, а для очень многих реакций находится в пределах 20–40 Дж/К. Это означает, что при изменении температуры на 100 К величина теплового эффекта реакции изменится на 2–4 кДж. Следовательно, если ΔH_{298}° составляет 100–200 кДж, то для приближенных расчетов вполне можно пренебречь вторым слагаемым в уравнении (4.4.6), полагая, что оно пренебрежимо мало по сравнению с первым слагаемым:

$$\Delta c_p^\circ (T - 298) \ll \Delta H_{298}^\circ.$$

Тем самым не учитывается зависимость теплового эффекта реакции от температуры, т. е. считается, что $\Delta H_T^\circ \cong \Delta H_{298}^\circ$.

Такой подход особенно оправдан, если температура, при которой рассчитывают тепловой эффект, не очень сильно отличается от комнатной ($T = 298$ К).

4. Температура. Теплоемкость. Зависимость теплового эффекта от температуры

Кроме того, для многих реакций величина теплового эффекта ΔH_{298}° известна с точностью, не превышающей 5–10 кДж, поэтому при вычислении второго слагаемого Δc_p° в уравнении (4.4.6) вполне достаточно положить, что $\Delta c_p^\circ \neq f(T) \approx \text{const}$, что равносильно утверждению о независимости теплоемкости от температуры ($c_p^\circ \neq f(T)$). Целесообразно принять, что $c_p^\circ \cong c_{p,298}^\circ$, и тогда $\Delta c_p^\circ \cong \Delta c_{p,298}^\circ$.

При подстановке последнего приближенного равенства в уравнение (4.4.6) получим соотношение

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta c_{p,298}^\circ \int_{298}^T dT = \Delta H_{298}^\circ + \Delta c_{p,298}^\circ (T - 298). \quad (4.4.9)$$

Величина $\Delta c_{p,298}^\circ$ в уравнении (4.4.9) рассчитывается аналогично вычислению Δc_p° по следующей формуле:

$$\Delta c_{p,298}^\circ = \sum_{j=1}^m \nu_j c_{p,298,j}^\circ - \sum_{i=1}^n \nu_i c_{p,298,i}^\circ. \quad (4.4.10)$$

Тем самым расчеты по уравнению (4.4.6) значительно упрощаются и облегчается его практическое применение без значительного ущерба для точности вычислений.

При расчетах ΔH_T° по уравнению (4.4.9) полезно иметь в виду следующее: величина $\Delta c_{p,298}^\circ$ измеряется в Дж · К⁻¹. При вычислении ΔH_{298}° по табличным значениям стандартных теплот (энтальпий) образования соединений из простых веществ или теплот (энтальпий) сгорания соединений (формулы (3.2.7) и (3.2.9)) значение ΔH_{298}° получается в килоджоулях. Поэтому, прежде чем подставлять полученную для ΔH_{298}° величину в уравнение (4.4.9), необходимо перевести ее из килоджоулей в джоули, чтобы согласовать размерности ΔH_{298}° и $\Delta c_{p,298}^\circ$.



ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ЭНТРОПИЯ. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ ДЛЯ ИЗОЛИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ

ЛЕКЦИЯ 11

Изучаемые вопросы в разделе 5:

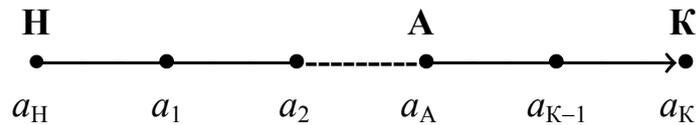
1. *Понятия: термодинамическое равновесие, равновесный процесс, обратимый и необратимый термодинамические процессы, самопроизвольный (естественный) процесс.*
2. *Постулат Клаузиуса.*
3. *Работа обратимого и необратимого процессов.*
4. *Понятия приведенной теплоты и энтропии. Свойства энтропии.*
5. *Математическое выражение второго закона термодинамики.*
6. *Энтропия как критерий равновесия и направленности процессов в изолированной системе.*
7. *Статистический характер энтропии. Формула Больцмана.*

Тема 5.1. Термодинамическое равновесие, равновесный процесс, обратимый и необратимый термодинамические процессы, самопроизвольный процесс. Постулат Клаузиуса. Работа обратимого и необратимого процессов

Рассмотрим такие важные понятия термодинамики, как термодинамическое равновесие, равновесный процесс, обратимый и необратимый термодинамические процессы.

Термодинамическое равновесие – это такое состояние системы, которое остается неизменным во времени при одновременной неизменности параметров окружающей среды.

Пусть некий процесс **НАК** заключается в последовательной смене состояний $a_H, a_1, a_2, \dots, a_A, a_{K-1}, a_K$.



Символами a_H, a_A и a_K обозначены начальное, промежуточное и конечное состояния системы соответственно. Каждые два соседних состояния бесконечно близки друг другу, или, другими словами, все параметры последующего состояния отличаются от всех соответствующих параметров предыдущего на бесконечно малую величину. В каждом таком состоянии система находится в равновесии с внешней средой. Процесс **НАК** назовем *прямым равновесным процессом*.

Теперь представим себе, что система возвращается из конечного состояния a_K в начальное состояние a_H по пути **КАН** таким образом, что:

- проходит через те же равновесные состояния, что и в прямом процессе, но в обратной последовательности;
- не проходит через какие-либо другие состояния;
- в каждом таком состоянии система находится в равновесии с внешней средой.

Назовем процесс **КАН** *обращенным равновесным процессом*.

Поскольку каждому состоянию равновесия системы соответствует определенное состояние среды, при возвращении системы в начальное состояние среда также возвращается в начальное состояние и, таким образом, в результате обращенного равновесного процесса никаких изменений ни в системе, ни во внешней среде не происходит.

Равновесный процесс называется *обратимым*, если он допускает обращение, после которого в самой системе и окружающей среде не остается никаких изменений.

Если не обнаруживается хотя бы один из трех перечисленных выше признаков обратимого процесса (равновесность, возмож-

ность обращения и отсутствие каких-либо изменений после возвращения системы в исходное состояние), то процесс называется **необратимым**.

Необратимыми являются все неравновесные процессы; равновесные процессы, не допускающие обращения; равновесные процессы, допускающие обращение, но оставляющие необратимые изменения в окружающей среде.

Примеры необратимых процессов: взрывные химические реакции (в общем случае – взрывы), так как после их протекания в окружающей среде остаются неустранимые изменения; адиабатические процессы (для них $Q = 0$, т. е. исключен обмен теплотой между системой и внешней средой), протекающие с трением, вследствие которого выделяется теплота, что делает невозможным обращение процесса; переход теплоты от одного тела к другому при *конечной разности их температур*; химические реакции в гальванических элементах, протекающие при *конечной силе* электрического тока. Последние два из перечисленных процессов являются необратимыми вследствие своей неравновесности.

Из сказанного следует, что любой обратимый процесс является по необходимому условию равновесным. Однако обратное утверждение несправедливо: не всякий равновесный процесс – обратимый. Обсуждение последнего утверждения выходит за рамки данного курса лекций.

Характерными признаками обратимого процесса являются:

1. *Равенство внешних сил*, действующих на систему (давление, электрическое поле и др.), *внутренним силам*, противодействующим внешним со стороны системы.

Например, для обратимого расширения газа, находящегося в цилиндре под поршнем, давление газа должно равняться внешнему давлению, действующему на поршень, т. е. необходимо соблюдение равенства $p_{\text{внеш}} = p_{\text{газ}}$. Точнее, на всем протяжении обратимого процесса расширения давление газа должно превышать внешнее давление на бесконечно малую величину: $p_{\text{газ}} = p_{\text{внеш}} + dp$, где $dp > 0$.

2. *Двусторонность*. Изменение направления обратимого процесса вызывается бесконечно малыми изменениями внешних условий.

В случае обратимого расширения газа достаточно превысить внешнее давление по сравнению с давлением самого газа на

бесконечно малую величину dp , чтобы процесс расширения газа сменился процессом его сжатия:

$$p_{\text{газ}} = p_{\text{внеш}} + dp - \text{расширение};$$

$$p_{\text{внеш}} = p_{\text{газ}} + dp - \text{сжатие}.$$

3. *Бесконечно малая скорость.* Для того чтобы на всем протяжении процесса сохранялось равновесие между системой и средой, все внешние силы должны изменяться бесконечно медленно, и тогда вслед за ними так же бесконечно медленно будут изменяться и параметры системы. Только в этом случае обеспечивается первый признак обратимого процесса – равенство внешних и внутренних сил. Таким образом, третья отличительная черта обратимого процесса – бесконечно протяженное во времени изменение параметров состояния системы.

4. *Термическое равновесие* между системой и средой, или, другими словами, равенство температур системы и среды (помимо случаев, когда система изолирована от среды адиабатной оболочкой и теплообмен полностью исключен, $Q = 0$).

5. *Работа*, совершаемая системой по преодолению внешних сил сопротивления в обратимом процессе, *максимальна* по величине по сравнению с работой, которую может совершить система при переходе между теми же начальным и конечным состояниями, но при других условиях: $A_{\text{обр}} = A_{\text{макс}}$.

Последнее положение следует обсудить подробнее.

В обратимом процессе система преодолевает сопротивление внешней силы, равной по величине внутренней противодействующей силе. Например, при обратимом расширении газа $p_{\text{внеш}} = p_{\text{газ}}$ и поэтому для работы расширения газа от начального объема V_1 до конечного объема V_2 в соответствии с уравнением (2.5.1) можно записать:

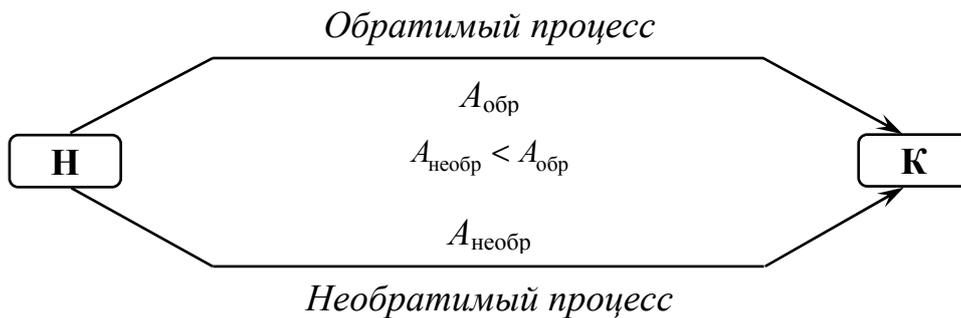
$$A_{\text{обр}} = \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{внеш}} dV = \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{газ}} dV.$$

При необратимом расширении газа от того же объема V_1 до того же объема V_2 давление газа преодолевает сопротивление *меньшего* по величине внешнего давления: $p_{\text{внеш}} < p_{\text{газ}}$, поэтому

$$\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{внеш}} dV < \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{газ}} dV, \quad A_{\text{необр}} < \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{газ}} dV \quad \text{и} \quad A_{\text{необр}} < A_{\text{обр}}.$$

Крайняя степень необратимости при расширении газа – это расширение его в пустоту. В этом случае $p_{\text{внеш}} \ll p_{\text{газ}}$, так как $p_{\text{внеш}} = 0$. И хотя процесс расширения идет, $\Delta V = (V_2 - V_1) \neq 0$, работа в таком процессе не совершается: $A_{\text{необр}} = 0$. При расширении в вакуум газ не преодолевает никакого внешнего сопротивления (этот случай мы уже обсуждали в лекции 5).

Сказанное можно дополнить простой схемой перехода системы из начального (Н) в конечное состояние (К).



Далее сделаем одно важное замечание по поводу отрицательной работы внешней среды над системой. Если работа совершается средой, то при необратимом проведении процесса внешняя обобщенная сила преодолевает сопротивление меньшей по величине внутренней обобщенной силы, например при сжатии газа $p_{\text{внеш}} > p_{\text{газ}}$. В этом случае источник работы совершает над системой большее количество отрицательной работы по сравнению с тем, что он мог бы совершить при обратимом протекании процесса, когда $p_{\text{внеш}} = p_{\text{газ}}$. Таким образом, *абсолютное значение* отрицательной работы внешней среды в обратимом процессе всегда *меньше* абсолютного значения отрицательной работы внешней среды в необратимом процессе:

$$|A_{\text{обр}}| < |A_{\text{необр}}|.$$

Положительная работа системы над внешней средой в обратимом процессе называется *максимальной работой*. Если эта работа является полезной, то она обозначается символом $A'_{\text{макс}}$.

Максимальная по величине работа системы в обратимом процессе означает отсутствие каких-либо потерь при совершении работы. Например, при обратимом расширении газа должны

отсутствовать потери энергии в виде тепла, выделяющегося в результате трения поршня о стенки цилиндра (поверхности должны быть идеально гладкими). Вообще же любой процесс, в котором имеет место трение, является необратимым, или неравновесным, процессом. Это объясняется тем, что при трении повышается внутренняя энергия трущихся тел за счет их нагревания, а возвращение системы и среды в начальное состояние требует полного превращения соответствующего количества теплоты в работу, что невозможно.

Далее рассмотрим обратимые и необратимые процессы по отношению к реальным процессам.

Все реальные процессы являются процессами необратимыми, или *направленными*, т. е. *односторонними*. Реальные (необратимые) процессы оставляют в природе *неуничтожимые «следы»*. Реальные процессы являются *самопроизвольными*, или *естественными, процессами*, они идут «сами по себе».

Классический пример необратимого, одностороннего процесса – *самопроизвольный переход* теплоты от нагретого тела к холодному (процесс теплопроводности при конечной разности температур). Известен постулат Клаузиуса: «*Теплота не может переходить сама собой от более холодного тела к более теплому*». Постулат Клаузиуса – одна из формулировок второго начала термодинамики. Это утверждение является итогом длительной человеческой деятельности: никогда не удавалось наблюдать спонтанный переход энергии от холодного тела к горячему без того, чтобы во внешней среде не осталось никаких изменений. Как известно, для технического осуществления процесса охлаждения (например, с помощью холодильника) необходима электроэнергия, получаемая на теплоэлектростанциях при сгорании ископаемых топлив, а это означает, что где-то в окружающем мире происходят необратимые изменения, оставляющие неустраняемые «следы».

Другие примеры необратимых процессов: расширение газа в вакуум; смешение газов; любая химическая реакция, если только она не проводится в гальваническом элементе в термодинамически обратимых условиях; конденсация *пересыщенного* пара; кристаллизация *переохлажденной* жидкости (не путать с обычной кристаллизацией жидкости).

Поскольку практически все процессы в природе сопровождаются трением или теплопроводностью, все природные процессы необратимы.

Очевидно, что обратимые процессы являются идеализацией реальных, так как все реальные процессы в большей или меньшей степени неравновесны. Строго говоря, «абсолютно» обратимых процессов в природе не существует. Суть проблемы заключается в том, что реальные, неравновесные процессы идут с конечной скоростью, а одно из условий обратимости – бесконечно большая длительность процесса. Однако многие процессы принципиально *могут быть проведены* обратимым путем, и в зависимости от характера процесса и экспериментальных возможностей к обратимости можно приблизиться достаточно близко, с той степенью приближения, которая удовлетворяет необходимой точности.

Примерами принципиально возможных обратимых процессов являются: обратимое нагревание (охлаждение) тела; обратимое расширение (сжатие) газа; обратимое проведение химической реакции в гальваническом элементе; обратимое испарение жидкости; обратимая кристаллизация вещества из его насыщенного раствора.

Нагревание тела с начальной температурой $T_{\text{нач}}$ до конечной $T_{\text{кон}}$ ($T_{\text{кон}} > T_{\text{нач}}$) можно в принципе провести обратимо, если вначале привести исследуемую систему в тепловой контакт с промежуточным телом, имеющим температуру $T_1 = T_{\text{нач}} + dT$ ($dT > 0$), а затем повторить эту операцию, взяв второе промежуточное тело с температурой $T_2 = T_1 + dT$, и т. д., используя очень большое (в пределе – бесконечно большое) число таких тел. Промежуточные тела играют в данном случае роль внешней среды (источника теплоты). На каждом отдельном этапе теплопередачи температура контактирующих тел будет различаться на бесконечно малую величину dT , что обеспечивает соблюдение необходимого условия равновесия между «горячим» и «холодным» телами на всем протяжении процесса нагревания. Перемена знака внешней силы, действующей на систему, на противоположный ($dT < 0$) вызовет обращение направления процесса теплообмена: обратимое нагревание сменится обратимым охлаждением, и система возвратится в начальное состояние с температурой $T_{\text{нач}}$, пройдя последовательно через все

промежуточные состояния с различной температурой, но только в обратной последовательности – в сторону ее уменьшения от $T_{\text{кон}}$ до $T_{\text{нач}}$. Понятно, что и прямой, и обратный процессы будут протекать бесконечно медленно.

Как можно провести обратимое расширение или сжатие газа, понятно из уже рассмотренных выше признаков обратимого процесса. Обратимая работа гальванического элемента рассмотрена подробно в учебном пособии по равновесной электрохимии (Дудчик Г. П., Жарский И. М. Электроды и гальванические элементы. Минск: БГТУ, 2000).

Может сложиться впечатление, что обратимые процессы, являясь идеализацией реальных, односторонних изменений в природе, не должны представлять большой интерес при рассмотрении свойств и явлений окружающего нас мира. На самом деле ситуация прямо противоположна. Классическая химическая термодинамика разработала методы, позволяющие строго, количественно описывать закономерности протекания обратимых процессов и только через это описание выйти к определению условий равновесия и направленности реальных необратимых процессов; к предсказанию величины работы, которая может быть получена при проведении того или иного реального процесса, и к установлению путей повышения его эффективности.

В любом случае представление о максимальной полезной работе играет важную роль некоего предела, к которому стремится величина работы по мере приближения реального перехода к обратимым условиям его проведения.

Химическая термодинамика является, по своей сути, термодинамикой обратимых, т. е. идеализированных, процессов, но, оставаясь таковой, она решает сугубо практические задачи, связанные с использованием человеком реальных физических и химических превращений веществ.

Обратимые процессы – это такая же необходимая абстракция в термодинамике, каковыми в механике являются материальная точка или движение без трения, в молекулярной физике – идеальный газ.

Учитывая чрезвычайно важную роль обратимых процессов во всей структуре химической термодинамики, обратим более пристальное внимание на одну их важную особенность и вытекающие из нее выводы.

Обратимый процесс – это ряд бесконечно большого числа равновесных состояний, которые последовательно сменяют друг друга. В этом кроется некое противоречие: обратимый переход должен быть *процессом, изменением* параметров системы и в то же время – быть *равновесием*. Но равновесие – это *неизменность* численных значений параметров, это *состояние, покой*. По этому поводу можно вспомнить, что механическое движение – это тоже последовательность сменяющих друг друга неподвижных состояний, или состояний покоя, во время которых движущееся тело находится в равновесии. Так что отмеченное противоречие является кажущимся или, во всяком случае, разрешимым.

Но из указанной только что особенности термодинамически обратимого процесса вытекает очень интересный вывод: обратимый процесс сам не идет, его *ведут* в прямом или обратном направлении. Например, если идет обратимое расширение газа против внешнего давления, то достаточно увеличить внешнее давление на бесконечно малую величину dp , чтобы направление процесса сменилось на противоположное, а затем, уменьшив внешнее давление на величину dp , можно опять вернуться к процессу расширения. То же самое происходит и при обратимом изменении температуры тела, которое мы обсудили выше.

При такой особенности обратимого процесса можно только условно говорить о его «направленности». Направление обратимого процесса целиком определяется знаком дифференциала $dX_i = X_{i \text{ внеш}} - X_{i \text{ внут}}$, где $X_{i \text{ внеш}}$ и $X_{i \text{ внут}}$ – внешняя и внутренняя обобщенные силы взаимодействия системы и среды соответственно.

Если $dX_i > 0$, т. е. внешняя обобщенная сила больше преодолеваемой ею внутренней обобщенной силы, то процесс идет в том направлении, при котором среда совершает отрицательную работу над системой. Если $dX_i < 0$, направление процесса другое и сама система совершает положительную работу над средой, преодолевая сопротивление внешней обобщенной силы. В обоих случаях совершаемая работа максимальна, одинакова по величине, но противоположна по знаку.

Итак, запомним принципиальные положения:

– обратимый процесс имеет место постольку, поскольку существует связь между системой и средой;

5. Обратимые и необратимые термодинамические процессы

– направление обратимому процессу задает внешняя среда, точнее, внешний источник работы при бесконечно малом изменении его состояния;

– если внешний источник работы перестает изменяться ($dX_i = 0$, или $X_{i \text{ внеш}} = X_{i \text{ внут}}$), то система «застывает» в своем развитии и остается в состоянии равновесия сколь угодно длительное время (пока не возобновятся бесконечно малые изменения во внешней среде).

Другое дело – необратимый процесс. Здесь внешняя и внутренняя обобщенные силы различаются на конечную величину (ΔX_i), поэтому равновесие между системой и средой изначально отсутствует. Если внешняя сила сообщила системе толчок и тем самым вызвала в ней неравновесный процесс, то далее он будет протекать в заданном направлении *самопроизвольно*, даже если связь между средой и системой нарушится. Сказанное равноценно утверждению: неравновесный процесс в изолированной системе, начавшись, будет протекать до тех пор, пока вновь не установится состояние равновесия. Чтобы заставить систему развиваться в обратном направлении, уже недостаточно бесконечно малого изменения внешней обобщенной силы, необходимы *конечные*, существенные изменения во внешней среде.

Таким образом, термодинамически необратимый, реальный процесс является *односторонним*. Для него всегда можно четко указать его направленность.

Очень важное замечание. Не следует путать два принципиально разных понятия – *термодинамически обратимый процесс* и *обратимая реакция*. Обратимые реакции идут в двух направлениях – с образованием продуктов или исходных веществ, но в зависимости от условий их проведения могут протекать термодинамически необратимо и термодинамически обратимо (как в гальваническом элементе при определенных условиях его работы).

Итак, реальные процессы всегда однонаправлены. Это означает, что всем природным явлениям присуща *внутренняя асимметрия*. Чтобы количественно охарактеризовать спонтанные, самопроизвольные, или естественные, изменения, которые могут происходить в системе без внешнего вмешательства, необходимо ввести и определить, помимо температуры, энергии, теплоты и работы, еще одно фундаментальное свойство. Этим свойством является *энтропия*.

ЛЕКЦИЯ 12

**Тема 5.2. Энтропия как свойство,
позволяющее установить направление
самопроизвольного процесса. Понятие приведенной
теплоты. Математические выражения
второго закона термодинамики
для обратимых и необратимых процессов**

Вспомним в начале этой лекции, каким образом в термодинамике появились понятия температуры и внутренней энергии.

Практический опыт многие сотни лет тому назад привел к представлению о возможности теплового равновесия между материальными объектами. Тепловое равновесие существует в том случае, если одна система приведена в тепловой контакт с другой системой. Чтобы выразить условие теплового равновесия количественно, необходимо было ввести представление о температуре и принять следующий постулат: если обе системы имеют одинаковую температуру, то эти системы находятся в тепловом равновесии друг с другом. Это нулевой закон термодинамики, а температура – то свойство, которое в количественной форме позволяет определить, находится ли исследуемая система в тепловом равновесии с любой другой системой при условии, что они приведены в тепловой контакт.

Постулирование первого закона термодинамики было бы невозможно без введения еще одного фундаментального понятия, которое назвали энергией. *Энергия системы* (точнее – ее внутренняя энергия) – это такое фундаментальное свойство, которое позволяет установить, в какое новое состояние может перейти система, если сообщить ей некоторое количество теплоты или совершить над ней работу: $\Delta U = Q + (-A)$. Чтобы правильно интерпретировать последнее выражение, необходимо помнить, что работа внешних сил над системой отрицательна, поэтому в скобках заключена положительная величина, а это значит, что внутренняя энергия системы может увеличиться ровно на такую величину, которая равна сумме полученной системой теплоты и совершенной над ней работы. Первый закон термодинамики утверждает, что любое другое состояние системы, для которого $\Delta U \neq Q + (-A)$, невозможно.

Первый закон термодинамики, устанавливая строгую количественную связь между изменением энергии системы и количествами сообщенной (отданной) теплоты и совершенной работы в том или ином процессе, ничего не говорит о том, может ли система перейти из начального состояния в конечное *спонтанно*. Возможность спонтанного достижения системой того или иного конечного состояния устанавливает второй закон термодинамики и новое фундаментальное термодинамическое свойство – *энтропия*.

Чтобы грамотно использовать это понятие, договоримся сразу, что мы рассматриваем систему, свободную от внешних воздействий. Полностью исключены обмен между системой и внешней средой веществом ($\Delta m = 0$, где m – масса) и теплообмен ($Q = 0$), отсутствуют рабочие действия ($A = 0$). Иногда добавляют, что объем системы постоянен ($\Delta V = 0$), что, вообще говоря, является избыточной информацией, так как отсутствие работы предполагает, что не совершается и объемная работа ($\Delta V = 0$). Такая система называется *изолированной*, или, как часто пишут в переводной учебной литературе, – «*вселенной*». Последний термин подчеркивает, что исследуемая система со всех сторон окружена окружающей средой, которая не оказывает никакого влияния на саму систему. Добавим также, что эта «вселенная» составляет лишь ничтожный фрагмент нашей истинной Вселенной.

Далее предположим, что наша изолированная система (которой может служить теплоизолированный замкнутый сосуд с прозрачными стенками, поддерживаемый при постоянной температуре) содержит запаянную тонкостенную стеклянную ампулу с небольшим, по сравнению с объемом сосуда, количеством воды под давлением своего насыщенного пара. Будем считать, что это первое состояние системы. Встряхнув ампулу, разобьем ее и тем самым позволим воде испаряться в пространство сосуда. Наблюдая за системой, легко заметить, что по истечении некоторого времени вся вода исчезнет, обратившись в ненасыщенный пар. Система самопроизвольно пришла в новое состояние. Не забудем, что внутренняя энергия системы в обоих состояниях одинакова: $U = U_1 = U_2 = \text{const}$ по определению изолированной системы. Обратный переход – конденсация водяного пара в жидкость *сам по себе* невозможен. Чтобы «заставить» пар сконденсироваться, нуж-

но нарушить изоляцию системы и с помощью холодильника, например, охладить пар до температуры его конденсации.

Энтропия как свойство определяется следующим образом: если ее величина во втором состоянии больше, чем в первом, то второе состояние может возникнуть самопроизвольно из первого. В любой изолированной системе при естественных, самопроизвольных процессах энтропия возрастает, а при несамопроизвольных понижается.

Итак: *естественные процессы в изолированных системах сопровождаются возрастанием энтропии*. Данную формулировку второго закона термодинамики называют также принципом энтропии.

Принцип энтропии выражает *одностороннюю* направленность процессов, протекающих в изолированных системах.

В рассматриваемом нами случае мы должны, очевидно, заключить, что процесс самопроизвольного испарения воды имеет место потому, что энтропия вещества в парообразном состоянии больше его энтропии в жидком состоянии. Можно было бы добавить, что этот процесс протекает сам по себе, несмотря на то, что является эндотермическим, т. е. идет с поглощением теплоты.

Понятие энтропии было введено в термодинамику Клаузиусом на основе материала, изложенного Карно в его работе о тепловом двигателе. При рассмотрении так называемого цикла Карно, который выражает принципы работы тепловой машины, важная роль принадлежит свойству, которое назвали приведенной теплотой. **Приведенная теплота** – это отношение элементарного количества теплоты δQ к абсолютной температуре T , при которой происходит теплообмен, т. е. приведенная теплота равна $\delta Q / T$. Клаузиус показал, что если в *обратимом цикле* Карно (в обратимом круговом процессе) разделить каждую элементарную поглощаемую теплоту δQ на абсолютную температуру поглощения T и полученные таким образом приведенные теплоты проинтегрировать для всего кругового процесса, то значение интеграла равняется нулю:

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} = 0. \quad (5.2.1)$$

Уравнение (5.2.1) является математическим выражением второго закона термодинамики для обратимых процессов. Интеграл

(5.2.1) имеет глубокое содержание и из него вытекает очень важный вывод, о котором мы сейчас и будем говорить.

В лекции 4 мы ввели понятие функции состояния и рассмотрели его на примере внутренней энергии системы. Мы обсудили известную математическую теорему о том, что результат интегрирования полного дифференциала функции не зависит от пути перехода (интегрирования), а определяется только координатами конечной и начальной точек интегрирования. Следствием из этой теоремы является утверждение о том, что интеграл от полного дифференциала при интегрировании по замкнутому контуру равен нулю, или *если круговой интеграл равен нулю, то подынтегральная величина представляет собой полный дифференциал некой функции состояния*. Сказанное было записано для полного дифференциала внутренней энергии в форме кругового интеграла (2.4.6). Применим данное утверждение к интегралу (5.2.1). Получаем, что подынтегральное выражение в (5.2.1) должно представлять собой полный дифференциал некой функции состояния. Именно эта функция была введена в термодинамику Клаузиусом (1865) и названа энтропией (энтропия S – от греческого «превращение»). Таким образом, можно записать:

$$dS \equiv \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}. \quad (5.2.2)$$

Для конечного изменения состояния системы нужно проинтегрировать уравнение (5.2.2) в пределах от начального (состояние (1)) до конечного (состояние (2)) состояния системы:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}. \quad (5.2.3)$$

Если процесс протекает изотермически, т. е. $T = \text{const}$, то уравнение (5.2.3) превращается в формулу

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{обр}}}{T}. \quad (5.2.4)$$

Далее перейдем к необратимым процессам.

Запишем еще раз выражение (2.4.1) для первого закона термодинамики: $\Delta U = Q - A$. В предыдущей лекции мы отметили, что работа обратимого процесса больше по сравнению с работой не-

обратимого перехода между теми же самыми начальным и исходным состояниями, т. е. $A_{\text{необр}} < A_{\text{обр}}$. Поскольку изменение внутренней энергии ΔU не зависит от характера процесса, то в необратимом процессе величина поглощенной теплоты Q тоже должна быть меньше, чем в обратимом процессе, т. е. $Q_{\text{необр}} < Q_{\text{обр}}$. Только при этом условии изменение внутренней энергии ΔU останется тем же: $\Delta U_{\text{обр}} = \Delta U_{\text{необр}} = \Delta U$. А для кругового процесса

$$\oint dU_{\text{обр}} = \oint dU_{\text{необр}} = \oint dU = 0. \quad (5.2.5)$$

Так мы получаем, что

$$\frac{\delta Q_{\text{необр}}}{T} < \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}, \quad (5.2.6)$$

и, следовательно, интеграл типа (5.2.3) для необратимого процесса меньше интеграла для обратимого процесса:

$$\int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{необр}}}{T} < \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}. \quad (5.2.7)$$

Но энтропия – функция состояния, ее изменение dS на бесконечно малом или ΔS на конечном отрезке пути одинаково для обратимого и необратимого процессов. Отсюда вытекает, что

$$dS > \frac{\delta Q_{\text{необр}}}{T}, \quad (5.2.8)$$

$$\Delta S > \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{необр}}}{T}. \quad (5.2.9)$$

Неравенство (5.2.9) является математическим выражением второго закона термодинамики для необратимых процессов.

Имея в виду неравенство (5.2.6), круговой интеграл для необратимого цикла запишется следующим образом:

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{необр}}}{T} < 0. \quad (5.2.10)$$

Дополним сказанное простой схемой, которая в наглядной форме покажет соотношение термодинамических свойств системы, совершающей переход из состояния (1) в состояние (2) обратимым и необратимым путем.



ЛЕКЦИЯ 13

Тема 5.3. Второй закон термодинамики для изолированной системы. Изменение энтропии как критерий равновесия и направленности процессов в изолированной системе

В предыдущей лекции мы рассмотрели математические выражения второго закона термодинамики, которые носят универсальный характер, т. е. применимы для любых термодинамических систем. Теперь получим математическое выражение второго закона термодинамики для изолированной системы. Формулировка второго закона для изолированной системы, основанная на фундаментальном понятии энтропии, уже приводилась. Она явилась результатом введения в термодинамику такого свойства системы, которое позволяет определить направленность самопроизвольных процессов. Еще раз вернемся к этому утверждению: *естественные процессы в изолированных системах сопровождаются возрастанием энтропии*. Покажем, как данный принцип согласуется с общим выражением второго закона термодинамики.

Поскольку мы рассматриваем возможность *самопроизвольного протекания* процесса в изолированной системе, возьмем в качестве базового выражения уравнение (5.2.9) для необратимого перехода. Мы уже знаем, что все самопроизвольные, или естественные, процессы имеют *направленность*. В изолированной системе отсутствует теплообмен с окружающей средой, поэтому $\delta Q_{\text{необр}} / T = 0$ и интеграл (5.2.9) обращается в нуль. Получаем очень простое неравенство:

$$\Delta S > 0. \quad (5.3.1)$$

Неравенство (5.3.1) представляет собой математическое выражение второго закона термодинамики для изолированной системы. Его содержание заключается в следующем: *в изолированной системе все самопроизвольные (необратимые) процессы протекают с увеличением энтропии*. Таким образом, если для какой-то химической реакции или физико-химического процесса расчеты дают отрицательную величину ΔS , можно делать определенный вывод о том, что в изолированной системе такие реакции и процессы неосуществимы. Выражение (5.3.1) является *критерием направленности* процесса в изолированной системе.

Поскольку энтропия является функцией состояния, приращение энтропии всех участников процесса определяется только начальным и конечным состояниями всех участников процесса, но не характером самого процесса. По начальным и конечным состояниям всех участников процесса можно установить, пойдет или не пойдет процесс от начального состояния к конечному. Все решает знак ΔS . Знак «+» – система перейдет из начального состояния в конечное, знак «-» – процесс невозможен. Необратимый процесс не может идти *сам по себе* в том направлении, в каком происходит уменьшение общей энтропии всех участников процесса.

Далее возникают два вопроса: если процесс возможен, т. е. идет с увеличением энтропии, то до каких пор возможно протекание процесса и чем должно закончиться развитие системы?

Ответы следующие. Процесс протекает до тех пор, пока энтропия системы может расти, развитие системы в сторону убыли энтропии исключается. В результате протекания необратимых процессов энтропия изолированной системы продолжает увеличиваться до тех пор, пока не достигнет максимально возможного значения, когда $S = S_{\text{макс}}$. Система приходит в состояние с максимальной энтропией, дальнейшее протекание процесса становится невозможным, а величина энтропии перестает изменяться:

$$\Delta S = 0. \quad (5.3.2)$$

Равенство (5.3.2) является *критерием равновесия* в изолированной системе. Оно соответствует *равновесному состоянию*, в котором реакционная система не обладает внутренней движущей силой для изменения каких бы то ни было параметров. Равновесие

системы – это прекращение всякого развития, это покой, «термодинамическая смерть» системы. Таким образом, *изолированная система эволюционирует к равновесному состоянию, в котором энтропия достигает своего максимального значения.*

Данное утверждение является примером *принципа экстремумов* в термодинамике. Суть принципа экстремумов заключается в том, что приближение термодинамической системы к состоянию равновесия при различных условиях протекает так, что некоторая термодинамическая функция – характеристика состояния системы достигает в состоянии равновесия своего экстремального значения (максимума или минимума). В случае изолированной системы такой функцией, как мы только что видели, является энтропия. Если система находится при постоянных давлении и температуре, то ее эволюция к состоянию равновесия соответствует достижению минимального значения энергии Гиббса ($G = G_{\text{мин}}$) и т. д. Термодинамические функции, связанные с принципом экстремумов, называются термодинамическими потенциалами.

Объединяя выражения (5.3.1) и (5.3.2), получаем общее условие равновесия и самопроизвольного протекания процессов в изолированной системе:

$$\Delta S \geq 0. \quad (5.3.3)$$

Второе начало термодинамики, записанное в форме уравнения (5.3.3), можно формулировать в виде различных по форме, но одинаковых по содержанию выражений. Например, можно утверждать, что изолированная система, не находящаяся в состоянии равновесия ($\Delta S \neq 0$), способна к развитию ($\Delta S > 0$).

Второе начало термодинамики применительно к необратимым процессам выражает эволюцию, неизменный порядок в последовательности событий. Эта идея закреплена в формулировке лауреата Нобелевской премии физика Перрена: «Когда система развивается, не подвергаясь внешнему воздействию, она никогда не проходит повторно через предшествующее состояние – явления не повторяются».

Далее остановимся на статистической трактовке второго закона термодинамики и понятия энтропии. Истинный смысл второго закона термодинамики раскрывается именно при его статистическом толковании. Основоположителем статистической термодинамики, как мы уже говорили в первой лекции, является вы-

дающийся австрийский физик Больцман. Ему принадлежит знаменитая формула

$$S = k \ln W, \quad (5.3.4)$$

в которой энтропия S связана с термодинамической вероятностью состояния W .

Понятие термодинамической вероятности W – одно из важнейших понятий статистической термодинамики. Оно основывается на идее о корпускулярном строении вещества, состоящего из огромного числа микрочастиц. Когда мы говорим о том или ином *макросостоянии* системы, мы имеем в виду состояние, характеризующееся определенными значениями термодинамических параметров, таких как давление (P), температура (T) и др. Однако не будем забывать, что численные значения макропараметров являются *усреднением свойств* огромной совокупности частиц, составляющих вещество. Одно и то же макросостояние системы с постоянной энергией может достигаться при различном распределении энергии между отдельными частицами, т. е. путем очень большого числа *микросостояний*. Согласно Больцману, *величина W есть не что иное, как число различных способов распределения энергии между частицами вещества, с помощью которых может быть достигнуто данное макросостояние*. В отличие от математической вероятности, которая изменяется от нуля до единицы, термодинамическая вероятность всегда больше единицы и обычно является очень большой величиной.

Термодинамическая вероятность связана с хаосом, беспорядком и служит мерой неупорядоченности, или мерой рассеяния энергии, распределения ее между отдельными атомами, частицами вещества. Понятие распределения неизменной по величине энергии множеством различных способов выражает механизм любых изменений, превращений на микроскопическом уровне. Таким образом, формула Больцмана связывает энтропию, характеризующую любые самопроизвольные изменения, с хаосом, беспорядком, и объединяет классическую термодинамику с миром микрочастиц.

Чтобы лучше уяснить смысл сказанного, применим формулу Больцмана для описания самопроизвольного расширения газа. Предположим, что наша изолированная система представляет собой пустой прямоугольный сосуд, разделенный на два равных объема с помощью перегородки. В левую часть сосуда впрыскивается

порция газа, которая по порядку величины соответствует 1 молю вещества и содержит 10^{23} частиц. Будем считать это состояние системы начальным и припишем ему величину энтропии $S_1 = k \ln W_1$.

$S_1 = k \ln W_1$	
-------------------	--

Перегородка убирается. Основываясь на нашем опыте, мы понимаем, что облако газа начнет самопроизвольно распространяться по всему объему и через некоторое время заполнит весь сосуд. Такое явление можно трактовать как установление хаоса. Частицы движутся хаотически во всех направлениях, сталкиваясь и отскакивая друг от друга после каждого столкновения. Движение и столкновения частиц приводят к быстрому рассеиванию облака газа, так что газ равномерно распределяется по всему доступному пространству. Теперь существует ничтожно малый шанс, что все частицы газа когда-нибудь самопроизвольно и одновременно соберутся в левой половине сосуда. Конечному состоянию газа припишем величину энтропии $S_2 = k \ln W_2$.

$S_2 = k \ln W_2$

Наблюдаемые изменения в состоянии газа объясняются склонностью энергии к рассеянию. После спонтанного расширения газа кинетическая энергия частиц оказалась рассеянной в доступном для частиц пространстве вследствие физического рассеяния частиц по объему сосуда. Посмотрим, насколько при этом возросла энтропия системы.

Мысленно выделим одну молекулу газа и отметим, что в конечном состоянии число возможных мест, в которых может находиться эта молекула после расширения газа, удвоилось, так как удвоился объем системы. Любая вторая молекула также теперь может находиться в любой точке сосуда, следовательно, число мест ее нахождения также возросло по сравнению с начальным в 2 раза. Поэтому в случае двух молекул число их размещений, или термодинамическая вероятность, W_2 увеличивается по сравнению с W_1 в $2 \cdot 2 = 2^2 = 4$ раза. Для трех частиц это увеличение составит $2 \cdot 2 \cdot 2 = 2^3 = 8$ раз и т. д. Для всех 10^{23} частиц величина W_2 увели-

чится в $2^{10^{23}}$ раз! Следовательно, согласно формуле Больцмана, изменение энтропии в процессе самопроизвольного двукратного расширения газа составит:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln W_2 - k \ln W_1 = k(\ln 2^{10^{23}} W_1 - k \ln W_1) = k \ln 2^{10^{23}}.$$

Константа Больцмана k обозначает фундаментальную мировую постоянную $k = R / N_A = 1,38066 \cdot 10^{-23}$ Дж/К. Тогда

$$\Delta S = k \ln 2^{10^{23}} = (1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}) \ln 2^{10^{23}} = 0,957 \text{ Дж/К}.$$

Полученный результат полностью совпадает с величиной ΔS для процесса двукратного расширения того же количества газа, найденной методами классической термодинамики.

Итак, энтропия изолированной системы в результате спонтанного увеличения объема газа, содержащего 10^{23} молекул газа, возросла почти на 1 Дж/К. Мы видим, что процесс расширения газа прошел самопроизвольно потому, что вероятность конечного состояния газа, в котором его частицы занимают весь предоставленный им объем, несоизмеримо больше вероятности того состояния, в котором, если бы оно было возможным, газ сосредоточился бы в одной половине сосуда. Статистическое толкование энтропии и второго закона термодинамики объясняет, почему естественные, спонтанные процессы имеют направленность, т. е. *необратимы*. Обращение таких процессов означало бы, что система выбрала наиболее невероятное состояние из всех возможных. Это противоречит теории вероятности – одной из теорий, объясняющей и описывающей свойства нашего мира.

Запомним: *статистическая (или вероятностная) природа второго начала термодинамики отражает тот факт, что увеличение энтропии – это лишь наиболее вероятный путь развития процессов*. Как бы ни мала была вероятность какого-либо процесса, она не равна нулю, а это значит, что он когда-нибудь может произойти (если ожидать его достаточно долго). Тем самым второй закон термодинамики приобретает вероятностный характер, в отличие от первого закона, который является абсолютным законом природы.

Однако многовековой человеческий опыт говорит о том, что никто и никогда не наблюдал такие невероятные события в макросистемах, как спонтанное сжатие газа или переход теплоты от холодного тела к горячему. Другими словами, второй закон термодинамики, являясь вероятностным законом, тем не менее, всегда

соблюдается в реальных системах различной природы. И связано это с тем, что число микрочастиц, составляющих окружающие нас объекты, неизмеримо велико. Поэтому ожидать, что все они самопроизвольно и одновременно придут в упорядоченное состояние (например, весь воздух в этой комнате сконцентрируется в верхнем ее углу), не имеет смысла. Это событие невероятное!

Но что меняется, когда мы переходим к системам, имеющим очень небольшие (ничтожные) размеры? Например, к тому же газу, в том же сосуде, но только в том случае, когда число молекул газа совсем невелико? Допустим, их всего 5. Рассуждая точно так же, как при описании опыта с расширением примерно 1 моля газа, мы получим, что термодинамическая вероятность W_2 увеличивается по сравнению с W_1 в $2^5 = 32$ раза. Это значит, что вероятность самопроизвольного сжатия «газа» (5 молекул – это, конечно же, не газ в обычном понимании этого термина) всего лишь в 32 раза меньше по сравнению с вероятностью его самопроизвольного расширения. Можно с уверенностью заключить, что наблюдая достаточно долго за такой системой, мы обнаружим оба состояния. Одно из них, менее вероятное, будет сопровождаться *уменьшением энтропии*. Так происходят *флуктуации* – явления случайного самопроизвольного отклонения значений макропараметров от некоторой средней величины в отдельных частях системы. Чем меньше размер системы, тем существеннее значение флуктуации. Например, время самопроизвольного уплотнения воздуха на 1% для шарообразного объема воздуха радиусом 1 см равно $10^{10^{14}}$ с, т. е. это практически невозможное событие, но для ничтожного объема радиусом 10^{-5} см это время составляет всего 1 с.

Состояние макросистемы с наибольшей величиной энтропии есть такое состояние, которому соответствует максимум вероятности. Коль скоро это состояние достигнуто, система отклоняется от него лишь на небольшие расстояния и на короткие промежутки времени. Система лишь флуктуирует около наиболее вероятного состояния. А поскольку в макросистемах число частиц очень велико, то флуктуации ничтожно малы. Поэтому для реальных объектов наиболее вероятное направление процесса – это его фактическое направление. Другими словами, второй закон термодинамики и связанное с ним понятие энтропии отражают фундаментальную особенность нашей Вселенной – корпускулярную структуру материи.

Для систем, ничтожно малых по размеру, состоящих лишь из нескольких частиц, все термодинамические параметры, которые имеют статистическую природу, т. е. являются усреднением свойств отдельных частиц, вообще утрачивают свой смысл. Можно ли говорить о давлении или об энтропии двух молекул? Для ничтожно малых по размерам систем различие между порядком и беспорядком пропадает, а второй закон термодинамики перестает действовать.

В заключение этой лекции перечислим то основное, что необходимо знать об энтропии:

1. Энтропия – функция состояния, т. е. ее изменение не зависит от природы процесса, а определяется только начальным и конечным состояниями системы.

2. Энтропия – свойство системы, которое носит статистический характер, энтропия является мерой неупорядоченности состояния; энтропия максимальна в том состоянии системы, которое из всех возможных состояний наиболее вероятно. Чем больше неупорядоченность состояния, тем больше энтропия, тем больше вероятность этого состояния.

3. Энтропия связана с приведенной теплотой, т. е. с теплотой и температурой. С ростом температуры увеличивается степень хаотического, теплового движения частиц, что приводит к повышению степени неупорядоченности состояния. Следовательно, энтропия зависит от температуры – чем выше температура, тем больше энтропия.

4. Энтропия – критерий равновесия и направленности процессов в изолированной системе.

5. Энтропия – экстенсивное свойство системы, т. е. ее величина зависит от размеров системы.

6. Размерность энтропии – Дж/К, что вытекает из ее определения через приведенную теплоту: $dS = \delta Q_{\text{обр}} / T$.

7. Если энтропию относят к 1 молю вещества, ее называют молярной энтропией, размерность молярной энтропии – Дж/(моль · К). Молярная энтропия вещества зависит от его агрегатного состояния. Энтропия газа больше энтропии жидкости и больше энтропии твердого вещества: $S_{\text{газ}} > S_{\text{ж}} > S_{\text{тв}}$. Энтропия соединений-аналогов по периодической системе элементов или соединений – членов одного гомологического ряда возрастает с увеличением молекулярной массы соединения (при условии пребывания веществ в одном и том же агрегатном состоянии).



ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ В РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССАХ. ТРЕТИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

ЛЕКЦИЯ 14

Вопросы, обсуждаемые в разделе 6:

1. *Объединенное выражение первого и второго законов термодинамики.*
2. *Зависимость энтропии вещества от температуры. Изменение энтропии вещества в процессе изобарического изменения температуры. Понятие стандартной молярной энтропии вещества.*
3. *Изменение энтропии в процессе химической реакции, протекающей при постоянном (стандартном) давлении и любой температуре.*
4. *Изменение энтропии в процессе фазовых превращений вещества.*
5. *Зависимость энтропии идеального газа от объема (давления) газа. Расчет энтропии идеального газа, находящегося при любой температуре и любом давлении.*
6. *Постулаты Нернста и Планка. Третий закон термодинамики. Понятие абсолютной энтропии. Принцип недостижимости абсолютного нуля температур.*
7. *Изменение энтропии вещества в широком интервале температур, включающем фазовые превращения вещества. Экспериментальное определение абсолютной энтропии вещества.*
8. *Изменение энтропии в необратимых процессах (принцип расчета ΔS в необратимых процессах изменения температуры, давления газа и других параметров системы).*

Тема 6.1. Объединенное выражение первого и второго законов термодинамики. Теплота обратимого процесса $Q_{обр}$, сопоставление $Q_{обр}$ с тепловым эффектом реакции ΔH

Объединим дифференциальные выражения второго закона термодинамики для обратимого (5.2.2) и для необратимого (5.2.8) процессов, получим:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}. \quad (6.1.1)$$

Отсюда следует, что

$$TdS \geq \delta Q. \quad (6.1.2)$$

Запишем выражения для первого закона термодинамики:

$$\delta Q = dU + PdV + \delta A'. \quad (6.1.3)$$

В уравнениях (6.1.1)–(6.1.3) dU – бесконечно малое изменение внутренней энергии; δQ – элементарная теплота, отданная системой или полученная ею из внешнего окружения; S и V – энтропия и объем системы соответственно; $\delta A'$ – элементарная полезная работа, которая может быть совершена самой системой ($\delta A' > 0$) или внешней средой ($\delta A' < 0$) на бесконечно малом отрезке процесса. Знак равенства относится к обратимому переходу, знаки «больше» – к необратимому переходу между теми же самыми исходным и конечным состояниями системы.

Как мы знаем, первый закон термодинамики имеет абсолютный характер и выражает связь (6.1.3) между теплотой, работой и изменением внутренней энергии независимо от того, как протекал процесс теплопередачи и совершения работы – обратимым или необратимым путем. Однако величина элементарной теплоты δQ в уравнении (6.1.3) для обратимого и необратимого перехода не одна и та же, так как теплота является функцией процесса. Если мы хотим заменить величину δQ в уравнении (6.1.3) на произведение температуры и полного дифференциала энтропии, необходимо учесть это обстоятельство. Поскольку произведение TdS в необратимом процессе больше δQ , то оно же будет больше и суммы $dU + PdV + \delta A'$ в уравнении (6.1.3). Итак, объединяя выражения первого и второго законов термодинамики, мы получаем строгое соотношение между фундаментальными характеристиками системы – внутренней энергией, энтропией, теплотой и работой:

$$TdS \geq dU + PdV + \delta A'. \quad (6.1.4)$$

Знак «больше» в уравнении (6.1.4) относится к необратимым, или самопроизвольным, процессам.

Если процесс протекает без совершения полезной работы, то объединенное выражение первого и второго законов термодинамики упрощается:

$$TdS \geq dU + PdV. \quad (6.1.5)$$

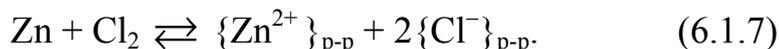
В уравнении (6.1.5) произведение давления на дифференциал объема PdV есть элементарная объемная работа (работа расширения или сжатия газа).

В заключение этой темы остановимся на величине $TdS = \delta Q_{\text{обр}}$, где $\delta Q_{\text{обр}}$ – важная термодинамическая характеристика обратимого процесса. Если проинтегрировать последнее равенство для обратимого перехода системы из состояния (1) в состояние (2) в изотермических условиях ($T = \text{const}$), получим:

$$Q_{\text{обр}} = T\Delta S. \quad (6.1.6)$$

Величину $Q_{\text{обр}}$ в уравнении (6.1.6) называют **теплотой обратимого процесса**. Можно ли отнести ее к химической реакции и интерпретировать как тепловой эффект реакции ΔH , если осуществить реакцию термодинамически обратимо? Ответ на этот вопрос – отрицательный. Не следует путать понятие $Q_{\text{обр}}$ с тепловым эффектом реакции, протекающей при $P, T = \text{const}$, который обозначается символами ΔH или Q_P : $\Delta H \neq T\Delta S$, $\Delta H \neq Q_{\text{обр}}$, $Q_P \neq Q_{\text{обр}}$, $Q_P \neq T\Delta S$.

Обсудим этот принципиальный вопрос на примере произвольно выбранной обратимой окислительно-восстановительной реакции образования водного раствора хлорида цинка из простых веществ:



Пусть реакция протекает в открытом сосуде в помещении с заданными давлением P и температурой T . Предполагается, что цинк и хлор взяты в большом избытке, заметно превышающем их стехиометрические количества. По отношению к реакционной системе помещение играет роль термостата, размеры которого так велики, что теплота, выделяющаяся в результате взаимодействия веществ, практически не приводит к изменению температуры системы и окружающей среды после окончания реакции. Поэтому можно считать, что реакция протекает при $P, T = \text{const}$.

Реакцию образования водного раствора ZnCl_2 по уравнению (6.1.7) можно осуществить, по крайней мере, тремя различными способами.

Способ А. Представим себе открытый сосуд с раствором хлорида цинка, в который опущены цинковая пластинка и пластинка

из платины, омываемая газообразным хлором. Пластинки не изолированы друг от друга, так что имеется доступ хлора к цинку. Очевидно, простые вещества будут самопроизвольно взаимодействовать с конечной скоростью, образуя соль. При таком взаимодействии сразу бросается в глаза отсутствие одного из признаков термодинамически обратимого процесса (бесконечно малая скорость протекания), поэтому наша обратимая окислительно-восстановительная реакция является сугубо необратимым процессом.

Вспомним еще об одном признаке обратимого термодинамического процесса – *равенство внешних сил*, действующих на систему (давление, электрическое поле и др.), *внутренним силам*, противодействующим внешним со стороны системы. Следовательно, чтобы реакция протекала термодинамически обратимо, необходимо *уравновесить* внутреннюю обобщенную силу внешней обобщенной силой. Обсудим этот тезис подробнее.

Если химическая реакция протекает самопроизвольно, то очевидно, что она идет под действием *внутренней* обобщенной силы. Пока мы не будем говорить о природе этой силы; назовем ее условно внутренней химической силой и обозначим символом $X_{\text{внутр.хим}}$.

Однако по условиям постановки нашего опыта, когда процесс протекает необратимо, с конечной скоростью, *внешняя* обобщенная (тоже химическая) сила отсутствует: $X_{\text{внеш.хим}} = 0$. Другими словами, на нашу реакционную систему не действует никакая внешняя химическая сила, способная каким-то образом влиять на количество прореагировавших веществ. Равенство нулю внешней химической силы, наряду с конечной скоростью взаимодействия веществ, означает, что обратимая реакция (6.1.7), проводимая по способу А, является сугубо необратимым термодинамическим процессом. Достаточно близкой аналогией является крайне необратимый процесс самопроизвольного расширения газа в пустоту, когда внешняя обобщенная сила (давление над поршнем) тоже равна нулю.

Способ Б. Представим себе тот же открытый сосуд с раствором ZnCl_2 и опущенными в него цинковой и платиновой пластинками. Отличие от способа А состоит в том, что платиновая пластинка, на которой адсорбируется хлор, помещена в специальный стеклянный чехол, исключающий прямой доступ пропускаемого в систему хлора к цинковой пластинке. Очевидно, в такой системе по-прежнему сохранится тенденция к химическому взаимодействию

6. Изменение энтропии в различных процессах. Третий закон термодинамики

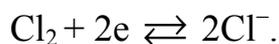
веществ, но взаимодействие не будет иметь место вследствие *торможения* процесса (в данном случае – чисто механического). Достаточно убрать защитный чехол, и повторится ситуация, рассмотренная в способе А.

Однако мы проведем реакцию по-другому. Не убирая защитный чехол, соединим цинковую и платиновые пластинки металлическим проводником последовательно через гальванометр. С помощью гальванометра мы зафиксируем наличие тока в цепи и легко обнаружим, что пойдет реакция образования хлорида цинка. Естественная тенденция к окислению металлического цинка и к восстановлению газообразного хлора получит свое развитие за счет перехода электронов от цинка к платине по внешнему проводнику электронов. Реакция по-прежнему пойдет термодинамически необратимым путем, т. е. с конечной скоростью и без противодействия со стороны внешней химической силы. Однако различие в способах А и Б есть, и оно заключается в следующем. В первом случае процессы окисления цинка и восстановления хлора не разделены в пространстве, они идут на одной и той же границе раздела контактирующих фаз – металлического цинка и газообразного хлора. Во втором случае такая граница раздела отсутствует, поэтому процессы окисления и восстановления протекают обособленно друг от друга (несмотря на то, что внутренне они глубоко связаны между собой!).

Процесс окисления имеет место на границе раздела цинк – раствор хлорида цинка:



Процесс восстановления протекает на границе раздела между платиной с адсорбированным на ее поверхности хлором и раствором, содержащим анионы хлора:



Эти две разделенные в пространстве полуреакции могут рассматриваться как сопряженные между собой процессы только благодаря наличию металлического проводника, соединяющего между собой цинковую и платиновую пластинки. Проводник обеспечивает перенос электронов, образующихся при окислении цинка, к платиновой пластинке, где электроны восстанавливают хлор.

Сложение уравнений двух полуреакций, как легко убедиться, дает стехиометрическое уравнение (6.1.7) для реакции образования раствора $ZnCl_2$ из простых веществ.

В данном случае, в способе Б, протекание реакции (6.1.7) сопровождается *направленным переносом* электронов от цинковой пластинки к платиновой, что и фиксирует гальванометр.

Как известно, рассмотренное нами устройство называется электрохимическим, или гальваническим, элементом (ГЭ). В гальваническом элементе обратимая окислительно-восстановительная реакция может служить источником электрического тока, в нем химическая энергия взаимодействующих веществ превращается в электрическую энергию, а это означает, что при протекании в ГЭ химическая реакция совершает полезную электрическую работу.

Очевидно, что максимальную по величине электрическую работу можно получить только при термодинамически обратимом проведении реакции (см. лекцию 11). Далее мы рассмотрим, каким образом можно осуществить протекание реакции (6.1.7) в ГЭ термодинамически обратимым путем.

Способ В. Необходимо провести реакцию бесконечно медленно, так, чтобы на всем протяжении процесса реакционная система и внешняя среда находились в непрерывно сменяющихся друг друга состояниях равновесия. Для этого внутреннюю обобщенную (химическую) силу $X_{\text{внутр.хим}}$, являющуюся источником взаимодействия реагентов, следует уравновесить внешней обобщенной (химической) силой $X_{\text{внеш.хим}}$ ($X_{\text{внутр.хим}} = X_{\text{внеш.хим}}$). Если при необратимом проведении реакции по способу А это требование невыполнимо в принципе, то в гальваническом элементе ситуация другая.

Присоединим к гальваническому элементу внешний источник электрического тока с противоположно направленным напряжением. В зависимости от величины приложенного встречного напряжения ток в цепи ГЭ можно ослабить, полностью прекратить или изменить его направление. Но поскольку ток в цепи нашего гальванического элемента – это направленный перенос электронов от окисляющегося цинкового электрода к хлорному электроду, на котором идет образование ионов Cl^- , то ослабление, прекращение или изменение направления тока означает точно такое же влияние и на ход реакции: мы можем ее ослабить, полностью прекратить или даже заставить идти в обратном направлении:



Остановимся на случае, когда внешнее встречное напряжение полностью прекратит течение реакции, т. е. сила тока в цепи ГЭ окажется равной нулю: $I = 0$. Это будет означать, что разность потенциалов между электродами (внутренняя обобщенная сила) точно скомпенсирована внешней разностью потенциалов.

Величина встречного напряжения, прекращающего ток в цепи ГЭ и «останавливающего» реакцию, которая протекает самопроизвольно в элементе при заданных активностях взаимодействующих веществ, является мерой *электродвижущей силы* (ЭДС) ГЭ. Величину ЭДС будем обозначать символом $E_{\text{ГЭ}}$, а величину встречного напряжения, точно равного ЭДС, – символом $E_{\text{внеш}}$.

Итак, при соблюдении равенства

$$\vec{E}_{\text{ГЭ}} = \vec{E}_{\text{внеш}} \quad (6.1.9)$$

мы имеем *состояние термодинамического равновесия* между исследуемой системой (ГЭ) и средой (внешним источником тока с противоположно направленной разностью потенциалов). В этом состоянии перенос электронов во внешней цепи ГЭ приостановлен и тем самым прекращено взаимодействие реагентов. Однако следует подчеркнуть, что *тенденция* к самопроизвольному переносу электронов от цинкового электрода к хлорному по-прежнему существует, другими словами, реакционная система не находится в состоянии *химического равновесия*. Течение реакции приостановлено не оттого, что внутренняя химическая сила исчерпала себя, а оттого, что она уравновешена внешней обобщенной силой.

Теперь уменьшим внешнее напряжение на бесконечно малую величину $dE_{\text{внеш}}$ (например, на одну миллионную долю вольта). Равенство (6.1.9) нарушится, и электроны во внешней цепи перейдут от цинкового электрода к хлорному в бесконечно малом количестве, вызвав в цепи ГЭ ток силой dI . Однако все эти изменения во внешнем источнике тока и в нашем гальваническом элементе в силу своей ничтожности не нарушат состояния термодинамического равновесия между системой и средой.

Увеличим внешнее напряжение по отношению к ЭДС ГЭ на бесконечно малую величину $dE_{\text{внеш}}$. Тем самым мы «заставим» электроны во внешней цепи двигаться в противоположном направлении – от хлорного электрода к цинковому (против градиен-

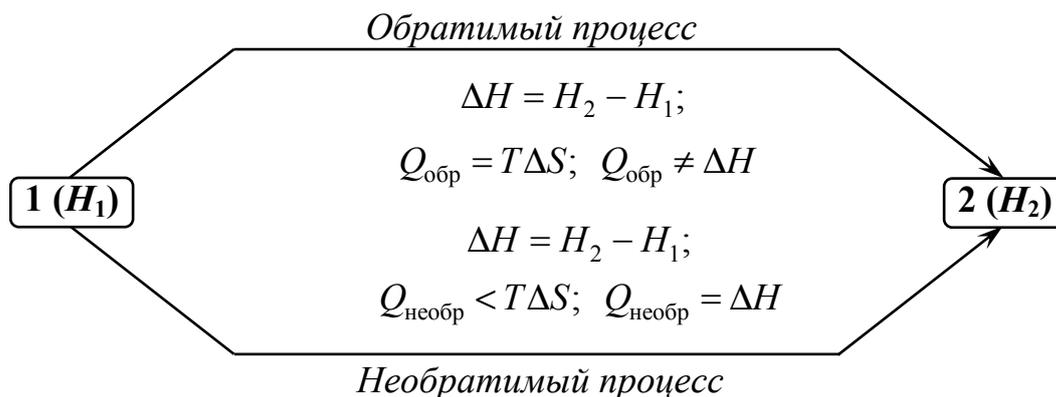
та потенциала в ГЭ). Понятно, что результатом явится разложение бесконечно малого количества хлорида цинка на простые вещества в соответствии с уравнением реакции (6.1.8). Однако система и среда по-прежнему будут находиться в состоянии термодинамического равновесия.

Таким образом, мы обнаруживаем здесь все признаки термодинамически обратимого процесса (лекция 11): равенство внутренней и внешней обобщенных сил; изменение направления реакции на обратное при изменении знака бесконечно малого воздействия внешней обобщенной силы ($dE_{\text{внеш}}$) на систему; бесконечно медленное протекание процесса; равенство температур системы и среды.

Подчеркнем еще одну важную особенность обратимого термодинамического процесса, о которой сказано в лекции 11: его невозможность протекать самому по себе, без взаимодействия с окружающей средой, которое определяет и сам факт обратимости, и направление процесса. В самом деле, наша обратимая реакция в ГЭ идет термодинамически обратимо только потому, что соблюдается связь между ГЭ (система) и внешним источником тока (внешняя среда). Эта связь выражается уравнением (6.1.9). При изначальном соблюдении необходимого равенства (6.1.9) только вариации в знаке $dE_{\text{внеш}}$ задают «направление» обратимой химической реакции. Сама реакция не идет, ее «ведут».

Теплота, которая выделяется или поглощается при обратимом протекании реакции в гальваническом элементе, по своей сути является тепловым эффектом реакции и равна $Q_{\text{обр}} = T\Delta S$. Не вдаваясь в детали, отметим, что величину $Q_{\text{обр}}$ можно определить потенциометрическим методом, путем экспериментального нахождения ЭДС гальванического элемента. Знак $Q_{\text{обр}}$ совпадает со знаком ΔS химической реакции, протекающей в элементе. Для этих условий величину ΔH не следует называть тепловым эффектом реакции, ΔH – это просто изменение энтальпии в результате обратимого перехода в электрохимической системе от исходных реагентов к продуктам реакции. Однако, поскольку энтальпия является функцией состояния, численное значение ΔH при обратимом протекании процесса совпадает с величиной теплового эффекта реакции $\Delta H = Q_P$, проводимой в необратимых условиях.

Сказанное иллюстрируется следующей схемой.



ЛЕКЦИЯ 15

Тема 6.2. Зависимость энтропии от температуры. Изменение энтропии вещества при изобарическом изменении температуры. Понятие стандартной молярной энтропии вещества

Из уравнения (5.2.2), которое определяет энтропию через приведенную теплоту, следует, что энтропия должна зависеть от температуры. Получим количественное выражение для температурной зависимости энтропии вещества для случая обратимого изменения температуры при постоянном давлении. При $p = \text{const}$ обратимо изменяем температуру чистого вещества от T_1 до T_2 ; при этом рассматриваем случаи, когда в интервале температур от T_1 до T_2 физическое состояние вещества не изменяется, т. е. отсутствуют фазовые превращения вещества (жидкость остается жидкостью, газ газом и т. д.).

Количество теплоты, соответствующее теплообмену системы с внешней средой в процессе ее изобарического нагревания или охлаждения, равно изменению энтальпии:

$$\delta Q = \delta Q_p = dH. \tag{6.2.1}$$

Из выражения (4.3.4) для изобарической теплоемкости следует, что:

$$dH = c_p dT. \tag{6.2.2}$$

Тогда с учетом формул (6.2.1) и (6.2.2) основное уравнение (5.2.2) для ΔS обратимого перехода запишется следующим образом:

$$\Delta S = S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p dT}{T}, \quad (6.2.3)$$

или, если $p = p^\circ = 1$ атм,

$$\Delta S^\circ = S_{T_2}^\circ - S_{T_1}^\circ = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p^\circ dT}{T}. \quad (6.2.4)$$

Под интеграл в уравнении (6.2.4) подставляется либо выражение для c_p° в виде полиномов (4.3.5) или (4.3.6), учитывающих температурную зависимость c_p° , либо принимается, что в заданном интервале температур теплоемкость остается постоянной величиной: $c_p^\circ \approx \text{const}$. Эту величину приравнивают к стандартной изобарической теплоемкости: $c_p^\circ = c_{p,298}^\circ$. Тогда c_p° выносится за знак интеграла и получается простое соотношение для вычисления ΔS° :

$$\Delta S^\circ = S_{T_2}^\circ - S_{T_1}^\circ = c_{p,298}^\circ \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (6.2.5)$$

Если имеются табличные данные о средних теплоемкостях веществ, то можно принять, что в исследуемом интервале температур теплоемкость равна средней теплоемкости: $\bar{c}_{p,298-T}^\circ = c_p^\circ \approx \text{const}$. Тогда получаем формулу, аналогичную выражению (6.2.5):

$$\Delta S^\circ = S_{T_2}^\circ - S_{T_1}^\circ = \bar{c}_{p,298-T}^\circ \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (6.2.6)$$

Несмотря на то, что уравнения (6.2.5) и (6.2.6) не являются строгими, так как не учитывают зависимость c_p° от температуры, вычисляемые по ним значения ΔS° имеют небольшие погрешности, вполне допустимые при обычных практических расчетах.

При необходимости проведения очень точных расчетов и, если, разумеется, известны справочные данные о температурной зависимости теплоемкости, вычисление ΔS° проводится по формуле

$$\Delta S^\circ = S_T^\circ - S_{298}^\circ = \int_{298}^T \frac{c_p^\circ dT}{T}. \quad (6.2.7)$$

Под интеграл в формуле (6.2.7) подставляют функцию температурной зависимости теплоемкости в виде полиномов (4.3.5) или (4.3.6), и интеграл разбивается на соответствующее число табличных интегралов, например, в случае полинома (4.3.5)

$$\Delta S^\circ = S_T^\circ - S_{298}^\circ = \int_{298}^T \frac{a dT}{T} + \int_{298}^T \frac{b T dT}{T} + \int_{298}^T \frac{c T^2 dT}{T}. \quad (6.2.8)$$

Итак, мы получили выражения (6.2.5)–(6.2.8), которые дают возможность рассчитывать изменение энтропии вещества в процессе изобарического изменения его температуры. При этом давление, поддерживаемое постоянным, является стандартным давлением. Очень важно с самого начала вывода формул для расчета изменения энтропии в различных процессах отчетливо понимать, к какому процессу они относятся, и не путать *изменение энтропии в процессе* и *саму энтропию в каком-то состоянии вещества*. В данном случае мы имеем два состояния вещества с давлением $p^\circ = 1$ атм и температурами T_1 и T_2 (или 298 К и T), каждому из этих состояний соответствует энтропия, записанная в формулах (6.2.5)–(6.2.8). Вещество изобарически переходит из одного состояния в другое, и в этом процессе изменяется его энтропия, т. е. процесс изменения температуры характеризуется величиной ΔS° .

Из этих формул легко получить выражения для нахождения молярной энтропии чистого вещества при заданной температуре T и $p^\circ = 1$ атм:

$$S_{T_2}^\circ = S_{T_1}^\circ + c_{p,298}^\circ \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (6.2.9)$$

или, если $T_1 = 298$ К, а $T_2 = T$, то

$$S_T^\circ = S_{298}^\circ + c_{p,298}^\circ \ln \frac{T}{298}. \quad (6.2.10)$$

Если пользоваться средними теплоемкостями, то

$$S_T^\circ = S_{298}^\circ + \bar{c}_{p,298}^\circ \ln \frac{T}{T_1}. \quad (6.2.11)$$

С учетом температурной зависимости теплоемкости, например, по полиному (4.3.5)

$$S_T^\circ = S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{a dT}{T} + \int_{298}^T \frac{b T dT}{T} + \int_{298}^T \frac{c T^2 dT}{T}. \quad (6.2.12)$$

В формулах (6.2.10)–(6.2.12) S_T° – стандартная энтропия 1 моля вещества при температуре T , S_{298}° – стандартная энтропия 1 моля вещества (табличная величина) при стандартной температуре. Не

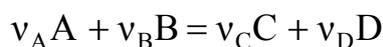
будем забывать, что стандартное состояние в термодинамике определяется не температурой, а стандартным давлением: $p^\circ = 1$ атм.

Из формул (6.2.9)–(6.2.10) видно, что при нагревании вещества, когда $T_2 > T_1$ или $T > 298$ К, величина энтропии увеличивается: $\Delta S^\circ > 0$, $S_{T_2}^\circ > S_{T_1}^\circ$.

Молярная стандартная энтропия вещества при стандартной температуре S_{298}° , наряду со стандартной энтальпией образования соединения из простых веществ $\Delta H_{f,298}^\circ$, является одним из важнейших термодинамических свойств вещества. Величина S_{298}° приводится в справочных таблицах и чаще всего, для простоты, называется стандартной энтропией (подразумевается при этом, что и температура стандартная). Очевидно, что все различия в величинах S_{298}° исследуемых веществ определяются только их химической природой и агрегатным состоянием, поскольку сравнение проводится при одинаковом давлении и одинаковой температуре. Величина стандартной энтропии вещества определяет совокупность других его свойств и позволяет рассчитывать характеристики химического равновесия с участием данного вещества.

Тема 6.3. Изменение энтропии в процессе химической реакции

Поскольку стандартную молярную энтропию S_T° чистого вещества можно найти по справочным термодинамическим таблицам при любой температуре T (уравнения (6.2.10)–(6.2.12)), то легко определить и изменение энтропии ΔS° , которое соответствует протеканию химической реакции



при заданной температуре T . Все вещества – участники реакции находятся в стандартных состояниях, т. е. под давлением $p^\circ = 1$ атм.

Поскольку энтропия является функцией состояния, ее изменение в процессе реакции равно разности между суммой стандартных энтропий продуктов реакции и суммой стандартных энтропий исходных реагентов с учетом соответствующих стехиометрических коэффициентов ν_i :

$$\Delta S_T^\circ = \nu_D S_{T,D}^\circ + \nu_C S_{T,C}^\circ - \nu_B S_{T,B}^\circ - \nu_A S_{T,A}^\circ. \quad (6.3.1)$$

Подставив в уравнение (6.3.1) выражение (6.2.10) для S_T° , получим:

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \Delta c_{p,298}^\circ \ln \frac{T}{298}, \quad (6.3.2)$$

где ΔS_{298}° – стандартное изменение энтропии химической реакции при $T = 298$ К, рассчитываемое по формуле

$$\Delta S_{298}^\circ = \sum_{j=1}^n \nu_j S_{298,j}^\circ - \sum_{i=1}^m \nu_i S_{298,i}^\circ; \quad (6.3.3)$$

$\Delta c_{p,298}^\circ$ – стандартное изменение теплоемкости в результате одного пробега химической реакции, вычисляемое по уравнению (4.4.10).

При использовании средних теплоемкостей веществ формула для расчета ΔS° реакции имеет вид

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \Delta \bar{c}_{p,298-T}^\circ \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (6.3.4)$$

Если учитывается температурная зависимость теплоемкостей, то изменение энтропии в процессе химической реакции рассчитывается по формуле

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta c_p^\circ dT}{T}. \quad (6.3.5)$$

Для нахождения подынтегральной величины Δc_p° используется полином $\Delta c_p^\circ = \Delta a + \Delta bT + \Delta c' / T^2$ (уравнение (4.4.8)), если температурная зависимость теплоемкости выражается формулой (4.3.6), либо полином $\Delta c_p^\circ = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2$, если температурная зависимость теплоемкости выражается уравнением (4.3.5). В обоих случаях интеграл в формуле (6.3.5) разбивается на три табличных интеграла.

Тема 6.4. Изменение энтропии в процессе фазового превращения вещества

Рассмотрим процессы изменения агрегатного (фазового) состояния 1 моля чистого вещества при постоянных давлении и температуре, например испарение жидкости: $A_{ж} \rightleftharpoons A_{газ}$.

К фазовым превращениям (переходам) относят следующие процессы: сублимация твердого вещества, испарение жидкости, плавление твердого вещества, конденсация паров вещества с образованием твердой или жидкой фазы, кристаллизация жидкости и аллотропные превращения (изменение типа кристаллической решетки вещества, например превращение серы моноклинной в серу ромбическую). Известно, что фазовые превращения протекают таким образом, что температура и давление обеих фаз остаются одинаковыми на всем протяжении фазового перехода. Фазовые превращения можно провести термодинамически обратимым путем.

Применительно к обратимому фазовому переходу уравнение (5.2.3) для второго закона термодинамики запишется следующим образом:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dH}{T} = \frac{1}{T} H \Big|_{H_1}^{H_2} = \frac{H_2 - H_1}{T}, \quad (6.4.1)$$

так как $T = \text{const}$ и $\delta Q = \delta Q_p = dH$ при $p = \text{const}$.

В последнем выражении H_1 и H_2 – энтальпия 1 моля чистого вещества в первой и второй фазах соответственно. Следовательно, $H_2 - H_1 = \Delta H$ – это изменение энтальпии, или тепловой эффект фазового перехода. Тогда

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}. \quad (6.4.2)$$

Если фазовый переход происходит при стандартном давлении, то

$$\Delta S_T^\circ = \frac{\Delta H_T^\circ}{T}. \quad (6.4.3)$$

Температура фазового перехода T при стандартном давлении – одна из важнейших характеристик чистого вещества. Значения этих температур (их часто называют нормальными точками кипения, плавления и т. д.) приводятся в справочных таблицах.

При расчетах ΔS_T° по формуле (6.4.3) следует иметь в виду, что тепловой эффект фазового перехода соответствует не $T = 298 \text{ K}$, а температуре фазового перехода. Поэтому при точных вычислениях необходимо вначале по справочным данным найти ΔH_{298}° , затем по уравнению Кирхгофа (4.4.6) рассчитать ΔH_T° и после этого вычислить ΔS_T° по формуле (6.4.3). Однако, если температура фазового перехода не очень существенно отличается от стандартной

($T = 298 \text{ K}$), без ущерба для точности расчета можно принять, что тепловой эффект фазового перехода не зависит от температуры: $\Delta H_T^\circ \approx \Delta H_{298}^\circ$. В этом случае используется приближенное соотношение

$$\Delta S_T^\circ = \frac{\Delta H_{298}^\circ}{T}. \quad (6.4.4)$$

ЛЕКЦИЯ 16

Тема 6.5. Зависимость энтропии идеального газа от объема (давления) газа. Расчет энтропии идеального газа, находящегося при любой температуре и любом давлении

Понятие идеального газа и его внутренней энергии были рассмотрены нами в лекции 8. Этот материал поможет нам установить, как влияет на энтропию идеального газа объем и давление. Очевидно, что любой газ хорошо сжимается, в отличие от жидкостей и твердых веществ. В жидком и твердом состояниях расстояние между частицами вещества соответствует такому расстоянию, в пределах которого действуют силы межмолекулярного взаимодействия. Дальнейшее сближение частиц невозможно, этому мешают электронные оболочки атомов, и поэтому жидкости и твердые вещества практически не сжимаются. Следовательно, упорядоченность вещества в конденсированном состоянии при изменении давления также не меняется, и энтропия, которая является мерой неупорядоченности состояния, для конденсированных веществ не зависит от давления (объема). Совершенно другая ситуация наблюдается в случае газов. Энтропия вещества в газообразном состоянии является достаточно сильной функцией давления.

Итак, возьмем 1 моль идеального газа при постоянной температуре ($T = \text{const}$). Для него справедливо уравнение Менделеева – Клапейрона (4.1.1). Рассмотрим обратимый изотермический процесс изменения объема (давления) газа: $V_1 \rightarrow V_2$ ($p_1 \rightarrow p_2$). Для описания этого процесса потребуется вспомнить объединенное выражение первого и второго законов термодинамики (6.1.4), ко-

торое включает в себя все необходимые нам свойства идеального газа: его внутреннюю энергию, энтропию и объем. Для обратимого перехода и при отсутствии полезной работы ($A' = 0$, возможно только расширение или сжатие газа) это уравнение запишется следующим образом:

$$TdS = dU + pdV. \quad (6.5.1)$$

В соответствии с экспериментально установленным законом Джоуля (4.1.4) *внутренняя энергия идеального газа не зависит от занимаемого им объема, а зависит только от температуры*: $(\partial U / \partial V)_T = 0$, или $\Delta U_T = 0$. Поэтому уравнение (6.5.1) запишется очень коротко: $TdS = pdV$. Отсюда получаем, что:

$$dS = \frac{pdV}{T}. \quad (6.5.2)$$

После интегрирования имеем:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{pdV}{T}. \quad (6.5.3)$$

Выразив из уравнения Менделеева – Клапейрона (4.1.1) давление идеального газа через остальные параметры и подставив полученное соотношение в формулу (6.5.3), получим:

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} R \frac{dV}{V}, \quad (6.5.4)$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (6.5.5)$$

При постоянной температуре в соответствии с законом Бойля – Мариотта (4.1.2) $V_2 / V_1 = p_1 / p_2$, откуда следует, что:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = R \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (6.5.6)$$

Уравнения (6.5.5) и (6.5.6) представляют собой выражения для расчета изменения энтропии идеального газа при его изотермическом ($T = \text{const}$) расширении или сжатии. Из них следует, что при расширении газа ($V_2 > V_1$, или $p_2 < p_1$) $\Delta S > 0$, что соответствует увеличению энтропии газа. Напротив, изотермическое сжатие идеального газа ($V_2 < V_1$, или $p_2 > p_1$) приводит к уменьшению

энтропии газа ($\Delta S < 0$). Этот вывод очевиден, так как при расширении газа увеличивается степень неупорядоченности состояния, мерой которой является энтропия.

Для того чтобы найти абсолютную энтропию газа S_2 в его новом состоянии, т. е. после расширения или сжатия (когда $V = V_2$, или $p = p_2$), необходимо знать энтропию газа S_1 в его начальном состоянии (при $V = V_1$, или $p = p_1$). Из формул (6.5.5) и (6.5.6) следует, что:

$$S_2 = S_1 + R \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (6.5.7)$$

$$S_2 = S_1 + R \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (6.5.8)$$

Чаще всего на практике используют уравнение (6.5.8), так как экспериментально измерить давление газа легче, чем его объем. Если в исходном состоянии при данной температуре T (T – любая!) газ имел стандартное давление $p^\circ = 1 \text{ атм} = 101\,325 \text{ Па}$, а в конечном – любое заданное давление p , выражение (6.5.8) может быть записано в виде

$$S = S^\circ + R \ln \frac{1}{p} = S^\circ - R \ln p, \quad (6.5.9)$$

где S° и S – энтропия 1 моля идеального газа соответственно при стандартном давлении и после изменения давления до заданного значения p . Отсутствие значка « $^\circ$ » справа вверху у символа энтропии указывает на то, что давление газа уже не равно стандартному. Следует помнить, что в уравнении (6.5.9) давление p должно быть выражено в атмосферах (не в паскалях!).

Если температура, при которой происходит расширение или сжатие газа, составляет 298 К, то выражение (6.5.9) будет иметь следующий вид:

$$S_{298} = S_{298}^\circ + R \ln \frac{1}{p} = S_{298}^\circ - R \ln p, \quad (6.5.10)$$

где S_{298}° – *стандартная молярная энтропия* вещества (в данном случае – идеального газа). Это табличная величина, являющаяся, как уже говорилось, одной из основных термодинамических характеристик вещества.

Проиллюстрируем применение выведенных формул для расчета энтропии идеального газа при различных давлениях и температуре.

Пример 6.5.1. Вычислить абсолютную энтропию 1 моля метана при температуре 298 К и давлении $2 \cdot 10^2$ Па. Поскольку метан находится под небольшим давлением (менее 1 атм), будем считать его идеальным газом.

Решение. Воспользуемся формулой (6.5.9). Из справочных таблиц выписываем значение стандартной молярной энтропии CH_4 : $S_{298}^\circ = 186,27 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Выражаем давление метана в конечном состоянии в атмосферах: $p = (2 \cdot 10^2 / 101\,325) = 0,00197$ атм, после чего по формуле (6.5.9) рассчитываем искомую величину энтропии метана:

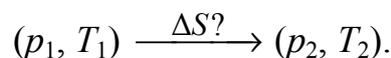
$$S_{298} = S_{298}^\circ - R \ln p = 186,27 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} - 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \ln(0,00197) = 192,50 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Энтропия газа увеличилась на $6,23 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ при уменьшении давления примерно в 500 раз по сравнению со стандартным (от 101 325 до $2 \cdot 10^2$ Па). Это довольно существенное изменение энтропии, свидетельствующее о том, что энтропия газа сильно зависит от давления (объема). Как и следовало ожидать, энтропия газа при его расширении возросла в связи с тем, что газ перешел в менее упорядоченное состояние.

Пример 6.5.2. Вычислить изменение энтропии при одновременном изменении давления и температуры 1 моля кислорода, находящегося при стандартном давлении ($p = 101\,325$ Па) и $T = 298$ К. Давление газа уменьшилось до $2 \cdot 10^4$ Па, а температура повысилась до 700 К. Определить также абсолютную энтропию кислорода в новом состоянии.

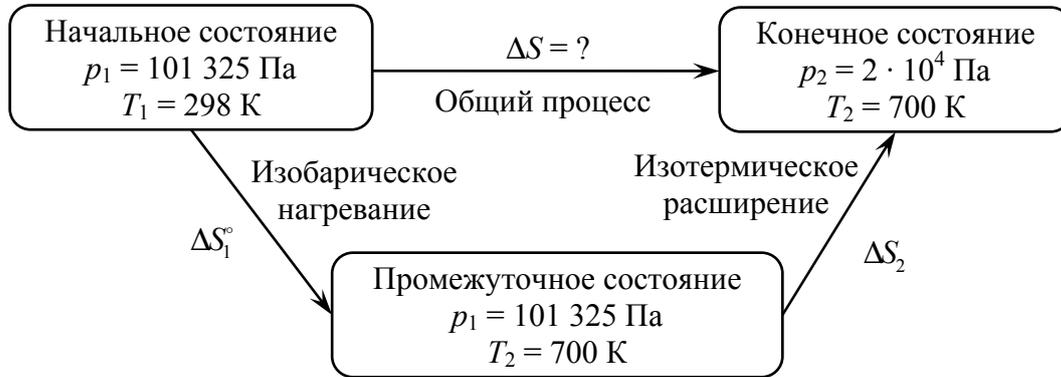
При расчетах принять, что теплоемкость газа не зависит от температуры и равна по величине стандартной изобарической теплоемкости $c_{p,298}^\circ$. Кислород считать идеальным газом.

Решение. Начальное состояние: $p_1 = 101\,325$ Па, $T_1 = 298$ К; конечное состояние: $p_2 = 2 \cdot 10^4$ Па, $T_2 = 700$ К. Процесс:



6. Изменение энтропии в различных процессах. Третий закон термодинамики

Газ можно перевести из начального в требуемое конечное состояние в две стадии: первая представляет собой изобарическое нагревание газа от T_1 до T_2 (при $p = p_1$), вторая – изотермическое (при $T = T_2$) расширение газа от p_1 до p_2 (рисунок).



Расчет изменения энтропии идеального газа при одновременном изменении температуры и давления газа

Поскольку S – функция состояния, ее изменение в ходе процесса не зависит от пути перехода из одного состояния в другое, поэтому совершенно неважно знать, как в действительности происходит расширение и нагревание газа. Процесс одновременного изменения температуры и давления нужно заменить двумя более простыми процессами – изобарическим нагреванием и изотермическим расширением газа. Следовательно,

$$\Delta S = \Delta S_1^\circ + \Delta S_2.$$

Формулы для расчета ΔS_1° и ΔS_2 нам известны, это уравнения (6.2.5) и (6.5.6) соответственно. Получаем:

$$\begin{aligned} \Delta S &= c_{p,298}^\circ \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{p_1}{p_2} = 29,37 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \ln \frac{700 \text{ К}}{298 \text{ К}} + \\ &+ 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \ln \frac{101\,325 \text{ Па}}{20\,000 \text{ Па}} = 38,57 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

Энтропия S_2 кислорода в конечном состоянии равна:

$$\begin{aligned} S_2 &= S_1 + \Delta S = S_{298}^\circ + \Delta S = 205,04 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} + \\ &+ 38,57 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} = 243,61 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

Обратим внимание, что энтропия S_1 в начальном состоянии – это стандартная энтропия газа (справочная величина S_{298}°), так как начальное состояние по условию задачи является стандартным.

**Тема 6.6. Тепловая теорема Нернста
и постулат Планка. Третий закон термодинамики.
Понятие абсолютной энтропии.**

Принцип недостижимости абсолютного нуля температур

Содержание данной темы – третий закон термодинамики. Третий закон термодинамики касается свойств вещества при очень низких температурах. В лекции 8 (тема 4.2) мы говорили о температуре, об основных температурных шкалах и о термодинамической шкале температур (или температурной шкале Кельвина). Температурная шкала Кельвина основана на втором законе термодинамики и принципе Карно и включает в себя представление о существовании самой низкой из возможных температур (независимо от того, возможно ли достижение этой самой низкой температуры). В шкале Кельвина эта температура численно характеризуется нулем, называется абсолютным нулем температур и обозначается 0 К (нуль Кельвина). Подчеркнем еще раз, что *существование самой низкой температуры – это закон природы*.

Исторически первой формой третьего начала термодинамики является так называемая тепловая теорема Нернста, высказанная им как постулат в 1906 г. Тепловая теорема Нернста основывалась на известных к тому времени экспериментальных данных о химических равновесиях и о теплоемкости веществ при очень низких температурах, но не вытекала из первого и второго законов термодинамики, т. е. была постулирована как новое принципиальное положение термодинамики.

Еще до работ Нернста выдающийся французский термохимик Бертло высказал принцип, согласно которому химические реакции протекают самопроизвольно в направлении выделения теплоты, или, другими словами, знак теплового процесса реакции является критерием, позволяющим предсказать теоретически возможность протекания реакции. Действительно, очень многие реакции протекают самопроизвольно, являясь экзотермическими, к ним,

в частности, относятся многочисленные реакции окисления (или горения) веществ. Однако принцип Бертелло имеет существенные ограничения. Мы знаем, например, что процессы самопроизвольного испарения жидкости идут с поглощением теплоты, т. е. являются эндотермическими. Отталкиваясь от понятия энтропии, не так уж сложно объяснить, почему подобные процессы наблюдаются так часто и являются совершенно обычными: при испарении жидкости заметно увеличивается энтропия вещества, с термодинамической точки зрения положительный знак ΔS и определяет возможность спонтанного парообразования жидкого вещества, несмотря на то, что испаряющееся вещество поглощает теплоту из окружающей среды. Из курса «Теоретические основы химии», прослушанного вами ранее, должно быть известно фундаментальное соотношение между изменением энтропии реакции (ΔS), тепловым эффектом реакции (ΔH) и изменением энергии Гиббса реакции (ΔG):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (6.6.1)$$

Как мы знаем, термодинамическая возможность протекания реакции при постоянных давлении и температуре определяется знаком ΔG (подробно этот важный вопрос будет рассмотрен в последующих лекциях). В 1876 г. Гиббс показал, что изобарно-изотермические процессы протекают самопроизвольно в направлении уменьшения величины G , т. е. при условии, что $\Delta G < 0$. В отличие от величины ΔH , предложенной Бертелло, и от величины ΔS , которая, как мы уже видели, является критерием направленности процесса только в изолированных системах, изменение энергии Гиббса – это фундаментальный термодинамический критерий направленности самопроизвольного процесса в любой системе, реальной или гипотетической.

Посмотрим, как трансформируется уравнение (6.6.1) по мере уменьшения температуры. Чем ниже температура протекания реакции, тем меньше вклад энтропийного фактора $T\Delta S$ в величину и знак ΔG , а при $T = 0$ К изменение энергии Гиббса и тепловой эффект реакции оказываются равны друг другу:

$$\Delta G_0 = \Delta H_0. \quad (6.6.2)$$

Последнее равенство означает, что принцип Бертелло термодинамически оправдан при очень низких температурах: отрицатель-

ный знак теплового эффекта реакции ΔH_0 определяет отрицательный знак ΔG_0 , следовательно, при сверхнизких температурах самопроизвольно протекают только экзотермические реакции.

Нернст допустил, что по мере приближения к абсолютному нулю значения ΔG и ΔH сближаются между собой асимптотически, т. е. имеют общую касательную при $T = 0$. Это утверждение равносильно тому, что при $T \rightarrow 0$ ΔG и ΔH перестают зависеть от температуры:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right]_p = \lim_{T \rightarrow 0} \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p = 0. \quad (6.6.3)$$

Производная изменения энергии Гиббса по температуре при $p = \text{const}$ равна (см. последующие лекции) изменению энтропии с обратным знаком:

$$\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p = -\Delta S. \quad (6.6.4)$$

Производная теплового эффекта реакции по температуре равна изменению теплоемкости в процессе химической реакции в соответствии с дифференциальной формой закона Кирхгофа (4.4.3):

$$\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right]_p = \Delta c_p. \quad (6.6.5)$$

Остается подставить производные (6.6.4) и (6.6.5) в выражение (6.6.3):

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta c_p = \lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0. \quad (6.6.6)$$

Уравнения (6.6.3) и (6.6.4) представляют собой первоначальный вид **теплового закона (теоремы) Нернста**. По смыслу он применим только к конденсированным (твердым и жидким) системам. Наиболее важным результатом является то, что *процессы в конденсированных системах при абсолютном нуле и вблизи абсолютного нуля протекают без изменения энтропии*:

$$\frac{\Delta S}{T \rightarrow 0} = 0,$$

или

$$\Delta S_0 = 0. \quad (6.6.7)$$

Тепловая теорема Нернста, высказанная вначале как гипотеза, получила затем экспериментальное подтверждение для чистых кристаллических и жидких веществ.

В 1912 г. Планк расширил тепловой закон Нернста, перейдя от системы, в которой происходит процесс с участием кристаллических веществ, к отдельному веществу. Планк сформулировал новое, недоказуемое положение, не вытекающее из двух законов термодинамики. Согласно этому положению, которое называется постулатом Планка, *энтропия индивидуального кристаллического вещества при абсолютном нуле равна нулю*:

$$S_0 = 0. \quad (6.6.8)$$

Постулат Планка справедлив только для индивидуальных веществ (примеси исключаются), кристаллы которых построены идеально, т. е. все узлы кристаллической решетки заняты молекулами или атомами, которые чередуются абсолютно правильно и имеют закономерно ориентированное положение. Такие кристаллы называются *идеальными твердыми телами (кристаллами)*. Идеально построенные кристаллы являются предельным состоянием реальных кристаллических веществ, т. е. являются моделью, абстракцией. В реальных кристаллах некоторые узлы решетки могут быть свободны, частицы могут быть смещены по отношению к равновесному расположению, неправильно ориентированы, решетка может быть частично деформирована. Такое состояние кристаллического вещества вполне закономерно при высоких температурах; при охлаждении до сверхнизких температур нарушения идеального порядка сохраняются, «замораживаются» до абсолютного нуля. Поэтому энтропия реальных кристаллов и при абсолютном нуле больше нуля. Однако это отличие от нуля невелико. Из формулировки постулата Планка следует, что кристаллические фазы, содержащие два или большее число компонентов, не подчинятся закону (6.6.8).

Постулаты Нернста и Планка часто объединяют под общим названием «третий закон термодинамики», однако нужно иметь в виду, что между ними не следует ставить знак равенства. Третий закон имеет большое значение в термодинамике, но по своей фундаментальности он уступает первому и второму законам. Первый закон приводит к определению фундаментальной величины – энергии, второй закон – к определению энтропии и абсолютной температуры. Третий закон термодинамики не связан с введением

в науку нового фундаментального свойства, в соответствии с уравнением (6.6.8) он только определяет нижнюю границу для значения энтропии.

Согласно третьему закону термодинамики (6.6.8), уравнение (6.2.4) для энтропии идеального кристаллического тела, находящегося при стандартном давлении $p^\circ = 1$ атм и температуре T , примет вид

$$S_T^\circ - S_0^\circ = \int_0^T \frac{c_p^\circ dT}{T},$$

или

$$S_T^\circ = \int_0^T \frac{c_p^\circ dT}{T}. \quad (6.6.9)$$

Применение уравнения (6.6.9) предполагает, что в интервале температур от абсолютного нуля до T с твердым веществом не происходит каких-либо фазовых превращений.

Теперь, когда третий закон термодинамики установил нижнюю границу величины энтропии, т. е. точку отсчета энтропии, мы можем называть энтропию вещества **абсолютной энтропией**, имея в виду, что величина энтропии в данном состоянии вещества есть величина истинная, но не относительная. В этом заключается принципиальное отличие от ситуации с внутренней энергией, энтальпией, энергией Гиббса и другими термодинамическими свойствами вещества, являющимися производными от внутренней энергии. Их абсолютные, истинные величины не известны, поскольку не существует состояние материи, в котором ее внутренняя энергия равнялась бы нулю, и, следовательно, отсутствует точка отсчета внутренней энергии. Таким образом, в формуле (6.6.9) молярная энтропия S_T° – это **абсолютная** молярная стандартная энтропия твердого вещества при температуре T , а энтропию S_{298}° , приводимую в справочных термодинамических таблицах, следует называть **абсолютной** молярной стандартной энтропией вещества при стандартной температуре $T = 298$ К. Однако очень часто, для упрощения терминологии, слово «абсолютная» в определении энтропии опускают.

Постулат Планка подтверждается экспериментальными данными, в частности, о температурной зависимости теплоемкости

кристаллических веществ при низких температурах, а также обосновывается статистической термодинамикой и квантово-механической теорией теплоемкости Эйнштейна (1907). В выражении (6.6.9) для энтропии под интегралом стоят две величины, определяющие изменение величины энтропии вещества при охлаждении его до сверхнизких температур, – это теплоемкость вещества и сама температура. Величина энтропии может стремиться к нулю при $T \rightarrow 0$ только в том случае, если теплоемкость (числитель дроби) стремится к нулю быстрее, чем температура (знаменатель дроби). В противном случае при охлаждении вещества до абсолютного нуля подынтегральная функция в уравнении (6.6.9) и, соответственно, энтропия должны были бы увеличиваться до бесконечности. На самом деле теплоемкости кристаллических веществ при сверхнизких температурах зависят от температуры по закону Дебая:

$$c = \alpha T^3, \quad (6.6.10)$$

который иногда называют законом кубов Дебая.

Экспериментально установленная пропорциональность теплоемкости третьей степени температуры обеспечивает существенно более сильное убывание числителя подынтегральной дроби по сравнению с ее знаменателем при понижении температуры до абсолютного нуля. Таким образом мы получаем нулевое значение абсолютной энтропии при $T = 0$ К.

Далее сконцентрируем внимание на вопросе недостижимости абсолютного нуля температуры. Очевидно, вначале необходимо вспомнить, как интерпретируется абсолютная температура молекулярно-кинетической теорией газов. Смысл молекулярно-кинетического определения температуры заключается в следующем: *абсолютная температура есть величина, пропорциональная средней кинетической энергии движения одной молекулы.*

Чем выше температура, тем больше скорость поступательного движения молекул газа, тем выше его температура. При достаточно высокой температуре все вещества находятся в газообразном состоянии и средняя кинетическая энергия их молекул, участвующих в тепловом движении, превосходит потенциальную энергию их межмолекулярного взаимодействия. В предельном случае, когда газ находится при высоких температурах и небольших давлениях, их межмолекулярным взаимодействием можно

вообще пренебречь и мы получаем состояние идеального газа. С понижением температуры тепловое хаотическое движение молекул замедляется и все более заметно проявляется взаимодействие между молекулами. При дальнейшем уменьшении температуры вещество конденсируется в жидкость, которая характеризуется существенно большими величинами плотности и вязкости по сравнению с газом. Когда же температура вещества снижается настолько, что средняя кинетическая энергия его частиц становится меньше потенциальной энергии их взаимодействия, то вещество переходит в твердое состояние, в котором частицы стремятся расположиться таким образом, чтобы их энергия приобрела бы наименьшее из всех возможных значений. Образуется кристаллическая решетка.

По законам классической физики приближение вещества к абсолютному нулю температуры должно приводить к полному отсутствию теплового поступательного движения частиц и к минимуму их потенциальной энергии. Однако эти выводы молекулярно-кинетической теории нельзя распространять на низкие температуры, при которых все вещества находятся в конденсированном состоянии. Квантовая теория строения вещества показывает, что при любой, даже очень низкой температуре, в том числе и при абсолютном нуле, существуют так называемые «нулевые» колебания атомов и молекул, и вещество обладает определенным запасом энергии, которую невозможно отнять у частиц вещества. Поэтому утверждение о том, что при абсолютном нуле температуры прекращается всякое движение частиц вещества, является ошибочным. К сожалению, этот тезис не так уж редко встречается в различного рода научно-популярных изданиях.

Квантовая теория теплоемкости Эйнштейна утверждает, что вблизи абсолютного нуля температуры теплоемкость твердого тела стремится к нулю и перестает зависеть от температуры. Это означает, что чем ближе экспериментатор приближается к абсолютному нулю температуры, тем меньше теплоты можно отнять у вещества. Каждый последующий шаг на пути приближения к абсолютному нулю становится все меньше и меньше и, в конце концов, становится исчезающе малым, равным $dT \rightarrow 0$: *дальнейшее охлаждение становится невозможным*. Показано также, что при очень низких температурах не только энтропия и теплоемкость

6. Изменение энтропии в различных процессах. Третий закон термодинамики

твердого тела, но и ряд других свойств (G , H , V , c_p , c_V и др.) стремятся к нулю и перестают зависеть от температуры вблизи абсолютного нуля.

Из этого следует *принцип недостижимости абсолютного нуля температуры, согласно которому никакими процессами невозможно снизить температуру тела до абсолютного нуля.*

Несмотря на принципиальную недостижимость абсолютного нуля, технический прогресс, развитие техники сверхнизких температур позволяет достигать все более низких температур. Во второй половине XX в. с помощью адиабатического размагничивания ядерно-магнитных веществ на короткое время была достигнута температура, приближенно оцениваемая в 10^{-5} – 10^{-6} К. В начале XXI в., если верить сообщениям некоторых научных источников, удалось охладить вещество до температуры в 10^{-9} К. Однако это не означает, что когда-либо удастся достичь абсолютного нуля температуры.

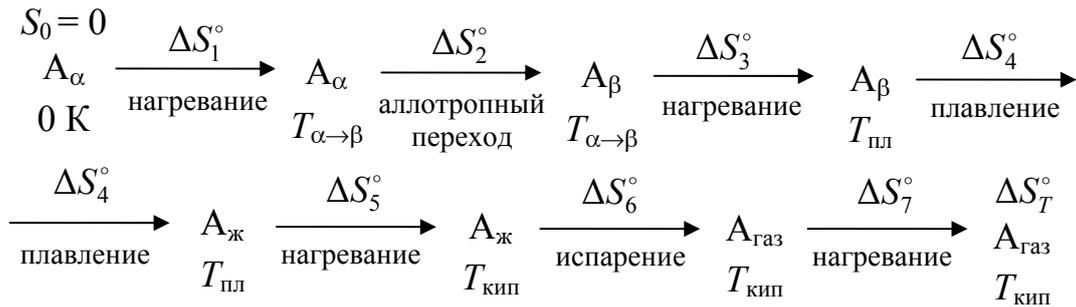
ЛЕКЦИЯ 17

Тема 6.7. Изменение энтропии вещества в широком интервале температур. Экспериментальное определение абсолютной энтропии вещества

Постулат Планка, или третий закон термодинамики, позволяет рассчитывать абсолютную энтропию вещества при заданной температуре и стандартном давлении. Допустим, необходимо найти абсолютную молярную энтропию S_T° вещества А, находящегося в газообразном состоянии при температуре T и стандартном давлении 1 атм. Положим, что в твердом состоянии вещество А существует в двух различных кристаллических модификациях – A_α и A_β . Температуру аллотропного перехода обозначим $T_{\alpha \rightarrow \beta}$, температуру плавления кристаллической модификации A_β – $T_{пл}$, температуру кипения жидкого вещества А – $T_{кип}$.

Изобразим схематически все процессы, которые могут иметь место при переходе 1 моля кристаллического вещества А от абсолютного нуля температуры до конечной температуры T .

Тема 6.7. Изменение энтропии вещества в широком интервале температур



В исходном состоянии при $T = 0$ К абсолютная энтропия кристаллического вещества A_α равнялась бы нулю, в конечном состоянии, когда вещество A превратилось в газ, его энтропия равна S_T° . С учетом изменения энтропии во всех процессах нагревания и фазовых превращений вещества можно записать:

$$S_T^\circ = S_0 + \Delta S_1^\circ + \Delta S_2^\circ + \Delta S_3^\circ + \Delta S_4^\circ + \Delta S_5^\circ + \Delta S_6^\circ + \Delta S_7^\circ,$$

или, поскольку $S_0 = 0$,

$$S_T^\circ = \Delta S_1^\circ + \Delta S_2^\circ + \Delta S_3^\circ + \Delta S_4^\circ + \Delta S_5^\circ + \Delta S_6^\circ + \Delta S_7^\circ. \quad (6.7.1)$$

В сумме (6.7.1) первое слагаемое соответствует изменению энтропии при нагревании кристаллов A_α от абсолютного нуля до температуры аллотропного перехода вещества в модификацию A_β . Расчет величины ΔS_1° проводится по формуле, аналогичной (6.6.9):

$$S_{T_{\alpha \rightarrow \beta}}^\circ = \Delta S_1^\circ = \int_0^{T_{\alpha \rightarrow \beta}} \frac{c_p^\circ(A_\alpha) dT}{T}. \quad (6.7.2)$$

Для вычисления интеграла (6.7.2) необходимо иметь экспериментальные данные о температурной зависимости теплоемкости кристаллической α -модификации вещества A , определенные до возможно более низких температур. К сожалению, для большинства веществ зависимости $c_p = \varphi(T)$ известны для температур, не меньших 90 К, в редких случаях – при температурах $T > 10$ –20 К. Поэтому интеграл (6.7.2) приходится разбивать на два интеграла. Первый интеграл записывается с пределами от $T = 0$ К до температуры T' , начиная с которой имеются экспериментальные данные о теплоемкости. В этом интервале температур от 0 К до T' температурная зависимость $c_p = \varphi(T)$ находится либо путем графической экстраполяции кривой теплоемкости при более высоких температурах, либо с помощью других, специально разработанных методов.

Второе слагаемое ΔS_2° в сумме (6.7.1) соответствует изменению энтропии при фазовом превращении α -модификации в β -модификацию вещества А и рассчитывается по формуле (6.4.3) для ΔS фазового перехода:

$$\Delta S_2^\circ = \frac{\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}^\circ}{T_{\alpha \rightarrow \beta}}. \quad (6.7.3)$$

В выражении (6.7.3) в числителе стоит энтальпия (тепловой эффект) аллотропного перехода, которую находят калориметрическим методом.

Аналогичным образом, по формуле (6.4.3) вычисляют изменения энтропии ΔS_4° и ΔS_6° , которые соответствуют приращению энтропии в процессе плавления твердого вещества A_β и испарения жидкости А:

$$\Delta S_4^\circ = \frac{\Delta H_{\text{пл}}^\circ}{T_{\text{пл}}}, \quad (6.7.4)$$

$$\Delta S_6^\circ = \frac{\Delta H_{\text{исп}}^\circ}{T_{\text{кип}}}. \quad (6.7.5)$$

Третий, пятый и седьмой члены суммы (6.7.1) представляют собой приращения энтропии вещества в результате нагревания β -модификации вещества А от температуры $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ аллотропного перехода до температуры плавления $T_{\text{пл}}$ β -модификации вещества А, затем в результате нагревания жидкого вещества от температуры плавления до температуры кипения $T_{\text{кип}}$ жидкости и, наконец, в результате нагревания газообразного вещества от температуры кипения $T_{\text{кип}}$ жидкости до конечной температуры T . Вычисление этих приращений энтропии проводится по уравнениям, аналогичным уравнению (6.2.4):

$$\Delta S_3^\circ = \int_{T_{\alpha \rightarrow \beta}}^{T_{\text{пл}}} \frac{c_p^\circ(A_\beta) dT}{T}, \quad (6.7.6)$$

$$\Delta S_5^\circ = \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{c_p^\circ(A_{\text{ж}}) dT}{T}, \quad (6.7.7)$$

$$\Delta S_7^\circ = \int_{T_{\text{кип}}}^T \frac{c_p^\circ(A_{\text{газ}}) dT}{T}. \quad (6.7.8)$$

Тема 6.7. Изменение энтропии вещества в широком интервале температур

Для расчета интегралов (6.7.6)–(6.7.8) используются экспериментальные данные о зависимости теплоемкости твердого, жидкого и газообразного вещества в соответствующих температурных диапазонах.

Суммируя все вышезаписанные уравнения, получаем для абсолютной энтропии газообразного вещества следующее выражение:

$$S_T^\circ = \int_0^{T_{\alpha \rightarrow \beta}} \frac{c_p^\circ(A_\alpha) dT}{T} + \frac{\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}^\circ}{T_{\alpha \rightarrow \beta}} + \int_{T_{\alpha \rightarrow \beta}}^{T_{\text{пл}}} \frac{c_p^\circ(A_\beta) dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{пл}}^\circ}{T_{\text{пл}}} + \\ + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{c_p^\circ(A_{\text{ж}}) dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{исп}}^\circ}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T \frac{c_p^\circ(A_{\text{газ}}) dT}{T}. \quad (6.7.9)$$

Если вещество имеет только одну кристаллическую модификацию, то первые три члена уравнения (6.7.9) заменяются интегралом, соответствующим приращению энтропии в результате нагревания кристаллического вещества от абсолютного нуля до температуры плавления. Если же вещество имеет несколько кристаллических модификаций, то число членов в уравнении (6.7.9) увеличивается и для каждой модификации записывается формула, соответствующая приращению энтропии при плавлении вещества. Если нужно определить энтропию вещества не в газообразном, а в жидком или твердом состоянии, то число слагаемых в сумме (6.7.9) уменьшается.

Заключая эту тему, подведем итог. Для нахождения абсолютной энтропии вещества необходимы:

- надежные экспериментальные данные о температурной зависимости теплоемкости твердых, жидких и газообразных веществ в широком диапазоне температур, включающем температуры, по возможности, как можно более близкие к абсолютному нулю;
- экспериментальные термодимические данные о тепловых эффектах и о температурах фазовых превращений вещества (получаются с помощью калориметрических измерений).

Помимо этого, для получения надежных зависимостей теплоемкости $c_p = \varphi(T)$ в области сверхнизких температур следует использовать обоснованные и проверенные методики графической экстраполяции экспериментальных данных о теплоемкости твердых веществ и надежные методы расчета теплоемкости с помощью теоретических уравнений.

Тема 6.8. Расчет изменения энтропии в необратимых процессах

Рассмотрим, каким образом можно вычислять изменение энтропии в реальных процессах, которые всегда имеют определенную направленность и протекают *необратимо*.

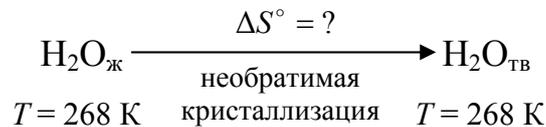
Еще раз запишем выражение для второго закона термодинамики, объединив уравнение для обратимых (5.2.3) и для необратимых (5.2.9) переходов:

$$\Delta S \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (6.8.1)$$

В формуле (6.8.1) знак равенства относится к обратимым процессам, знак «больше» – к необратимым процессам. В лекциях 15–17 мы получили выражения для расчета изменения энтропии в различных процессах, протекающих термодинамически обратимо. Исходным уравнением для вывода всех этих формул являлся второй закон термодинамики для обратимых переходов, согласно которому изменение энтропии при переходе системы (вещества) из состояния (1) в состояние (2) *точно равно* интегралу в уравнении (6.8.1). Для каждого конкретного процесса мы преобразовывали подынтегральную дробь $\delta Q_{\text{обр}} / T$ в соответствии с природой процесса и получали необходимое выражение для ΔS . Для необратимого перехода между теми же исходным и конечным состояниями (1) и (2) в формуле (6.8.1) стоит знак *неравенства*, означающий, что $\delta Q_{\text{необр}} / T < \Delta S$. Следовательно, по характеристикам необратимого процесса невозможно вычислить изменение энтропии ΔS . Это затруднение было бы неразрешимой проблемой, если бы энтропия не являлась функцией состояния. Поскольку ее изменение ΔS не зависит от того, каким образом проходил переход системы из состояния (1) в состояние (2), необратимый процесс можно *мысленно* заменить набором таких обратимых переходов, которые приводят систему в конечное состояние (2). Затем для каждой обратной стадии остается подобрать соответствующие формулы для расчета ΔS , рассчитать величины ΔS и просуммировать их для всей совокупности обратимых переходов. По своему смыслу суммарное значение ΔS будет являться изменением энтропии в процессе необратимого перехода из состояния (1) в состояние (2).

Рассмотрим подобный расчет на примере необратимого перехода переохлажденной жидкой воды в лед, т. е. необратимую кристаллизацию переохлажденной воды. Как известно, при определенных условиях чистые жидкости можно переохладить до температуры, которая ниже температуры затвердевания жидкости. Такое состояние жидкого вещества является крайне неустойчивым, а процесс кристаллизации переохлажденной жидкости – пример крайне необратимого процесса.

Итак, пусть мы имеем 1 моль жидкой воды при давлении $p = 1$ атм и температуре $t = -5^\circ\text{C}$, необходимо вычислить изменение ΔS° в процессе образования льда в этом состоянии.



Мысленно проведем этот процесс следующим образом:

1. Обратимо нагреем воду до температуры 0°C ($T = 273 \text{ К}$).
2. Проведем обратимую кристаллизацию воды при 0°C ($T = 273 \text{ К}$). При $p = 1$ атм и температуре 0°C вода и лед находятся в равновесии, поэтому процесс затвердевания воды в этих условиях, действительно, можно провести обратимым путем.
3. Обратимо охладим лед до температуры -5°C ($T = 268 \text{ К}$). Последний процесс приведет нашу систему в конечное состояние – лед при температуре -5°C .

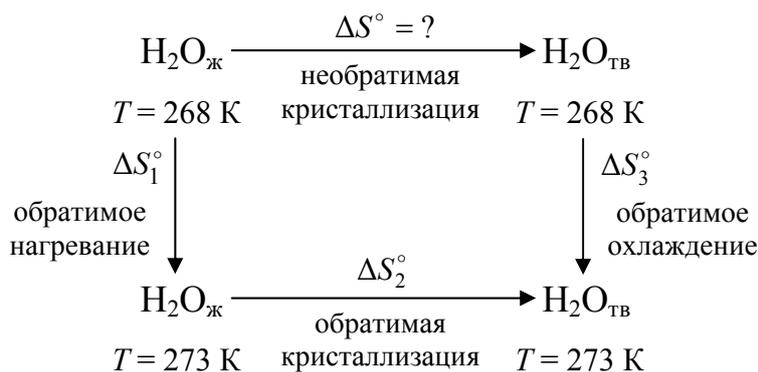


Схема показывает связь между изменением энтропии ΔS° необратимого процесса и изменением энтропии в трех эквивалентных ему обратимых процессах: $\Delta S^\circ = \Delta S_1^\circ + \Delta S_2^\circ + \Delta S_3^\circ$. Вычисление

6. Изменение энтропии в различных процессах. Третий закон термодинамики

всех трех членов суммы проводится по известным формулам (6.2.5) и (6.4.3):

$$\Delta S_1^\circ = c_{p,298,\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}}^\circ \ln \frac{273}{268},$$

$$\Delta S_2^\circ = \frac{\Delta H_{273}^\circ}{273},$$

$$\Delta S_3^\circ = c_{p,298,\text{H}_2\text{O}_{\text{тв}}}^\circ \ln \frac{268}{273}.$$

Таким образом, для расчета ΔS° в процессе необратимой кристаллизации переохлажденной воды необходимо иметь следующие данные: стандартные теплоемкости жидкой воды и льда и энтальпию кристаллизации воды при $t = 0^\circ\text{C}$ (273 К). Для расчета ΔH кристаллизации используют справочные данные о стандартных энтальпиях образования воды и льда из простых веществ, по ним находят энтальпию кристаллизации при стандартной температуре, а затем по закону Кирхгофа (4.4.6) определяют ее величину при $T = 273$ К.



ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ. ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГИИ ГИББСА КАК ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ КРИТЕРИЙ РАВНОВЕСИЯ И НАПРАВЛЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ. ЭНЕРГИЯ ГИББСА – ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКАЯ ФУНКЦИЯ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ

ЛЕКЦИЯ 18

В этом разделе мы обсудим следующие вопросы:

1. Энергия Гиббса как функция состояния системы.
2. Понятия: изменение энергии Гиббса и убыль энергии Гиббса.
3. Связь убыли энергии Гиббса с полезной работой обратимого и необратимого процессов.
4. Понятие термодинамического потенциала.
5. Изменение энергии Гиббса как термодинамический критерий равновесия и направленности химической реакции.
6. Интерпретация термодинамического критерия равновесия и направленности химической реакции.
7. Понятие характеристической функции. Смысл частных производных характеристической функции.
8. Энергия Гиббса как характеристическая функция давления и температуры. Полный дифференциал энергии Гиббса. Уравнение Гиббса – Гельмгольца.

Тема 7.1. Понятие термодинамического потенциала. Энергия Гиббса и ее связь с полезной работой процесса

В лекции 14 мы получили уравнение (6.1.4), которое является объединенным выражением первого и второго законов термодинамики. Перепишем его еще раз, обозначив уравнением (7.1.1):

$$TdS \geq dU + PdV + \delta A'. \quad (7.1.1)$$

Из формулы (7.1.1) вытекает наличие важных термодинамических свойств системы, которые называются *термодинамическими потенциалами*. Термодинамическими потенциалами являются внутренняя энергия U , энтальпия H , энергия Гельмгольца F и энергия Гиббса G . Из них наибольший интерес представляет энергия Гиббса G . Посмотрим, как получить выражение для энергии Гиббса из уравнения (7.1.1).

Пусть процесс (химическая реакция) протекает при постоянных давлении и температуре. Условие $P, T = \text{const}$ соответствует наиболее часто встречающимся на практике условиям проведения физико-химических процессов и химических реакций. Приняв $P, T = \text{const}$, получаем:

$$\delta A' \leq d(TS) - d(U + PV),$$

или

$$\delta A' \leq -d(H - TS). \quad (7.1.2)$$

Уже отмечалось, что любая величина, стоящая под знаком дифференциала, обладает свойствами функции состояния. Следовательно, записанная в скобках в правой части уравнения (7.1.2) разность между энтальпией и произведением температуры и энтропии является функцией состояния. Ее назвали энергией Гиббса и обозначили латинской буквой G :

$$G \equiv H - TS. \quad (7.1.3)$$

С учетом (7.1.3) уравнение (7.1.2) можно записать следующим образом:

$$\delta A' \leq -dG \quad (dT = 0, dP = 0). \quad (7.1.4)$$

Или в интегральной форме

$$A' \leq -\Delta G \quad (7.1.5)$$
$$(dT = 0, dP = 0).$$

Соотношения (7.1.4) и (7.1.5) носят совершенно общий характер. Далее мы применим их к обратимой химической реакции



протекающей при постоянных давлении и температуре.

Будем считать, что G_1 и G_2 – энергия Гиббса исходных реагентов и продуктов реакции (7.1.6) соответственно, и тогда в уравнении (7.1.5) величина $-\Delta G$ равна разности между энергией Гиббса исходных реагентов G_1 и энергией Гиббса продуктов реакции G_2 :

$$-\Delta G = -(G_2 - G_1) = G_1 - G_2.$$

Величину $-\Delta G = G_1 - G_2$ принято называть *убылью* энергии Гиббса, в отличие от *изменения* энергии Гиббса $\Delta G = G_2 - G_1$.

Если система совершает *термодинамически обратимый переход* от исходных реагентов к продуктам реакции (например, в обратимо работающем гальваническом элементе) в соответствии со стехиометрическим уравнением (7.1.6), то она может произвести максимальную *положительную* полезную работу $A'_{\text{макс}}$ над внешним окружением (подробно о максимальной полезной работе, или полезной работе термодинамически обратимого процесса, мы говорили в лекции 14). В этом случае, когда $A'_{\text{макс}} > 0$, из соотношения (7.1.5) вытекает, что убыль энергии Гиббса также положительная величина и $G_2 < G_1$: энергия Гиббса реакционной системы *убывает*.

Запомним, что *убыль энергии Гиббса для реакции, в которой система может совершить положительную работу над окружающей средой, – всегда положительная величина.*

Далее необходимо научиться правильно интерпретировать уравнение (7.1.5).

Первый принципиальный вывод относительно смысла *знака равенства* в этом соотношении мы уже сделали: если при $P, T = \text{const}$ протекает химическая реакция (7.1.6), то максимальная полезная работа, которая может быть совершена при термодинамически

обратимом проведении реакции (в гальваническом элементе при условии полной компенсации его ЭДС встречным напряжением, см. лекцию 14, уравнение (6.1.9)), равна убыли энергии Гиббса реакции:

$$A'_{\text{макс}} = -\Delta G. \quad (7.1.7)$$

Заметим, что величины полезной работы в соотношении (7.1.5) различаются для обратимого и необратимого переходов от исходных реагентов к продуктам реакции. Как мы уже знаем, при обратимом переходе работа максимальна:

$$A'_{\text{макс}} > A'_{\text{необр.}}$$

Однако убыль энергии Гиббса в уравнении (7.1.5) относится как к обратимому, так и к необратимому переходу, поскольку энергия Гиббса – функция состояния и ее изменение не зависит от характера перехода. Поэтому правая часть выражения (7.1.5) *не зависит* от условий проведения реакции:

$$-\Delta G_{\text{обр}} = -\Delta G_{\text{необр}} = -\Delta G. \quad (7.1.8)$$

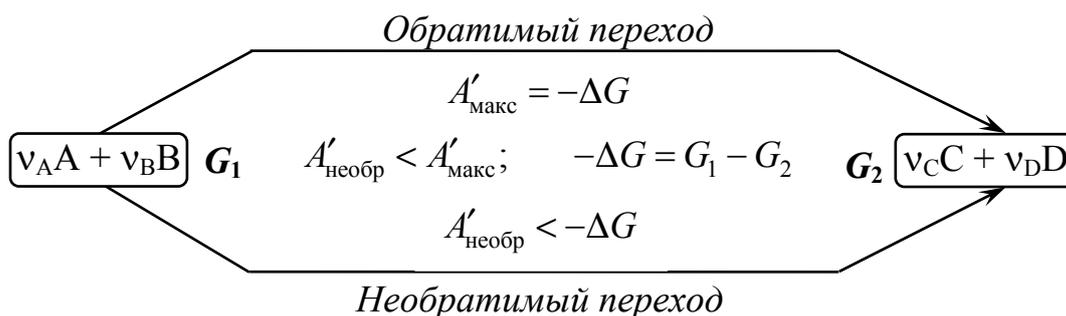
Теперь можно пояснить знак неравенства в уравнении (7.1.5). Полезная работа A' , которая может быть произведена химической реакцией в условиях ее необратимого протекания при $P, T = \text{const}$, меньше убыли энергии Гиббса этой реакции:

$$A' < -\Delta G \quad (7.1.9)$$

$$(dT = 0, dP = 0).$$

Неравенство величин A' и $-\Delta G$ имеет место при неполной компенсации ЭДС гальванического элемента встречной разностью потенциалов (см. лекцию 14). Причем, чем меньше степень компенсации ЭДС внешним напряжением, тем больше степень необратимости протекания реакции и тем меньше величина полезной работы, которую способен произвести элемент. В пределе, когда реакция протекает в условиях полной термодинамической необратимости, т. е. вне гальванического элемента, полезная работа равна нулю. Этот случай также подчиняется неравенству (7.1.9).

Сказанное полезно дополнить простой схемой, которая показывает соотношение между убылью энергии Гиббса и полезной работой химической реакции при ее обратимом и необратимом протекании.



Заметим в заключение данной темы, что энергия Гиббса является *термодинамическим потенциалом* при постоянных P и T . Дадим общее определение термодинамического потенциала. **Термодинамический потенциал** – это такая функция состояния, убыль которой при переходе системы из начального в конечное состояние при условии постоянства двух параметров численно равна полезной работе, которую система может произвести над средой при термодинамически обратимом переходе между теми же исходным и конечным состояниями. Энергия Гиббса – это изобарно-изотермический потенциал.

Термодинамическими потенциалами, как уже отмечалось, являются также энергия Гельмгольца F (для процесса, протекающего в изохорно-изотермических условиях, т. е. при $V, T = \text{const}$), внутренняя энергия U (при $V, S = \text{const}$) и энтальпия H (при $P, S = \text{const}$).

Энергия Гиббса – наиболее удобный для практического применения термодинамический потенциал, так как чаще всего химические реакции и другие физико-химические процессы исследуются при постоянстве давления и температуры, т. е. в изобарно-изотермических условиях.

Тема 7.2. Вывод термодинамического критерия равновесия и направленности химической реакции и его интерпретация

Далее рассмотрим трансформацию уравнения (7.1.5) для случаев, когда обратимая химическая реакция протекает без совершения полезной работы как в условиях ее полной термодинамической необратимости (когда $A' = 0$ по определению), так и в условиях

термодинамической обратимости (когда равенство $dT = 0$, $dP = 0$, $A'_{\text{макс}} = 0$ имеет очень непростой физический смысл).

Итак, при отсутствии полезной работы выражение (7.1.5) для реакции, протекающей при P , $T = \text{const}$, переписывается следующим образом:

$$\Delta G \leq 0 \quad (7.2.1)$$
$$(dT = 0, dP = 0, A' = 0).$$

Вначале рассмотрим смысл знака неравенства в (7.2.1). Мы помним, что знак неравенства относится к необратимым переходам. Поэтому, если обратимая реакция при постоянных P и T протекает термодинамически необратимо, т. е. идет в определенном направлении сама по себе, *самопроизвольно*, и без совершения полезной работы (что само собой разумеется), то *изменение энергии Гиббса в такой реакции отрицательно* (энергия Гиббса G_2 продуктов меньше энергии Гиббса G_1 исходных веществ: $G_2 < G_1$).

Неравенство в уравнении (7.2.1) является термодинамическим критерием направленности химической реакции и любого другого процесса. Другими словами, величина ΔG в (7.2.1) является признаком, позволяющим определить, в каком направлении данный процесс пойдет *самопроизвольно*.

Очевидно, что обратное неравенство $\Delta G > 0$ будет означать, что при P , $T = \text{const}$ наблюдается тенденция к самопроизвольному превращению продуктов реакции в исходные вещества.

Смысл неравенства $\Delta G < 0$ в (7.2.1) этим, однако, не исчерпывается.

Применимо ли данное неравенство, пусть с некоторыми дополнительными уточнениями, к той же реакции, но протекающей в условиях термодинамической обратимости? Это чрезвычайно важный, принципиальный вопрос, так как в некоторых учебниках по данному поводу иногда даются не совсем корректные утверждения, а именно: так как изначально в уравнении (7.1.5) для ΔG знак неравенства относится к необратимым переходам, то и во всех последующих соотношениях, производных от (7.1.5), обратимые переходы должны рассматриваться только применительно к знаку «равно».

Например, в учебнике по физической химии (Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия / под ред. А. Г. Стромберга.

3-е изд., испр. и доп. М.: Высш. шк., 1999) на с. 95 отмечается, что «энергия Гиббса системы при постоянных P и T уменьшается при необратимых процессах и остается постоянной *при обратимых процессах*». Если следовать этому утверждению, то мы должны прийти к следующему результату: для одной и той же химической реакции $\Delta G_{\text{необр}} < 0$, а $\Delta G_{\text{обр}} = 0$. Однако это противоречит принципиальному положению о равенстве величин $\Delta G_{\text{необр}}$ и $\Delta G_{\text{обр}}$ для одного и того же перехода. Представим себе, что некая реакция в необратимых условиях ее проведения протекает самопроизвольно, т. е. *с уменьшением энергии Гиббса*. Давайте примем, без всяких пояснений, как это сделано в цитированном выше источнике, что при обратимом ее протекании справедливо равенство $\Delta G_{\text{обр}} = 0$. Мы приходим к абсурдному выводу: энергия Гиббса не является функцией состояния, так как ее изменение зависит от условий перехода системы от исходных реагентов к продуктам реакции.

На самом деле смысл знака неравенства в уравнении (7.2.1) следует истолковывать следующим образом. При $\Delta G < 0$ самопроизвольно (необратимо) протекает химическая реакция при $P, T = \text{const}$ и без совершения полезной работы. Но если эту же реакцию провести при $P, T = \text{const}$ в условиях термодинамической обратимости, то она произведет над средой положительную работу, численно равную убыли энергии Гиббса: $A'_{\text{макс}} = -\Delta G$, однако по-прежнему $\Delta G < 0$.

Лучшее замечание по данному поводу можно прочесть в учебнике И. Р. Кричевского на с. 265 (Кричевский И. Р. Понятия и основы термодинамики. М.: Химия, 1970): «Только та реакция может протекать при $P, T = \text{const}$ самопроизвольно (необратимо) и без совершения полезной работы, которая при ее термодинамически обратимом проведении может произвести полезную работу над средой».

Итак, знак неравенства в уравнении (7.2.1), указывая на термодинамическую возможность самопроизвольного образования продуктов реакции при ее необратимом проведении, подразумевает также, что *в условиях термодинамической обратимости данная реакция может служить источником работы*. Но и во втором случае этой реакции будет соответствовать то же по величине изменение энергии Гиббса, которое имеет место при *необратимом* образовании продуктов:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{необр}} &< 0 \\ (dT = 0, dP = 0, A' = 0), \\ \Delta G_{\text{обр}} &< 0 \\ (dT = 0, dP = 0, A' > 0), \\ \Delta G_{\text{необр}} &= \Delta G_{\text{обр}}. \end{aligned} \quad (7.2.2)$$

Далее рассмотрим смысл знака равенства в выражении (7.2.1). Знак «равно» относится только к термодинамически обратимым процессам. В лекции 14, рассматривая термодинамически обратимое протекание реакции в гальваническом элементе, мы видели, что условием обратимости является соблюдение равенства (6.1.9) между ЭДС элемента и величиной противоположно направленного внешнего напряжения: $\vec{E}_{\text{ГЭ}} = \vec{E}_{\text{внеш}}$. Этому равенству соответствует определенная величина полезной электрической работы $A' = zFE_{\text{ГЭ}}$ (z – количество моль экв веществ, участвующих в реакции; F – число Фарадея; $E_{\text{ГЭ}}$ – ЭДС гальванического элемента).

В уравнении (7.2.1) знак «равно» справедлив, как мы уже знаем, только при условии, что $A' = 0$. Посмотрим, в каком случае термодинамически обратимое протекание реакции в гальваническом элементе не будет сопровождаться производством работы. Ответ на этот принципиальный вопрос позволит нам определить критерий равновесия химической реакции.

Будем рассуждать, отталкиваясь от самых общих термодинамических представлений, которые обсуждены в лекции 11. В соответствии с выражением (2.5.4) система совершает элементарную полезную работу $\delta A'_i = X_{i \text{ внеш}} dx_i$ против внешней обобщенной силы $X_{i \text{ внеш}}$, действующей на систему. Движущей силой процесса является при этом внутренняя обобщенная сила. В процессе совершения работы изменяется внутренняя координата dx_i , сопряженная с внешней обобщенной силой. Если $X_{i \text{ внеш}} = 0$, то по определению $\delta A'_i = X_{i \text{ внеш}} dx_i = 0$, несмотря на то, что процесс идет и $dx_i \neq 0$.

В случае реакции, протекающей в гальваническом элементе, внешняя обобщенная сила равна внешнему встречному напряжению: $X_{i \text{ внеш}} = E_{\text{внеш}}$; внутренняя обобщенная сила – это $E_{\text{ГЭ}}$ (ЭДС элемента); обобщенной координатой является заряд $q = zF$, переносимый в цепи элемента в соответствии с принятым стехиометрическим уравнением реакции. По условию (7.2.1) внешняя обоб-

щенная сила должна быть равна нулю: $E_{\text{внеш}} = 0$. Однако нельзя забывать еще об одном требовании: реакция должна протекать термодинамически обратимо. Это означает, что по-прежнему должно соблюдаться равенство (6.1.9). Следовательно, и *внутренняя обобщенная сила должна быть равной нулю*: $\vec{E}_{\Gamma\Xi} = \vec{E}_{\text{внеш}} = 0$.

Равенство нулю величины ЭДС гальванического элемента означает, что тенденция к самопроизвольному переносу заряда во внешней цепи элемента полностью отсутствует. Имея в виду конкретную реакцию (6.1.7), рассмотренную в лекции 14, мы можем сделать заключение о том, что, несмотря на наличие реагентов (цинка и хлора), тенденция к их самопроизвольному взаимодействию не имеет места. У системы нет внутренней обобщенной силы, способной вызвать самопроизвольное течение реакции. Такое состояние называется *состоянием химического равновесия*.

Таким образом, если при термодинамически обратимом проведении реакции в гальваническом элементе при $P, T = \text{const}$ концентрации всех участников реакции оказываются таковыми (их называют равновесными), что ЭДС элемента равна нулю, наша реакция «попадает» в состояние химического равновесия.

Окончательный вывод таков: *знак равенства в уравнении (7.2.1) является критерием химического равновесия*. Если изменение энергии Гиббса реакции по уравнению (7.2.1) равно нулю, реакционная система находится в состоянии химического равновесия. При этом следует иметь в виду, что реакция, находящаяся в состоянии химического равновесия, в соответствии с критерием (7.2.1) ни при каких условиях не может служить источником полезной работы. Ведь этот критерий получен и применим только при условии, что $A' = 0$.

Подводя итог проведенного термодинамического анализа уравнения (7.2.1), отметим, что полученные термодинамические критерии равновесия и направленности процессов являются совершенно общими и применимы к любым процессам и любым видам полезной работы.

Теперь еще раз вернемся к цитированному выше утверждению о том, что « $\Delta G = 0$ в обратимых процессах». Мы убедились, что $\Delta G = 0$ далеко не для всех термодинамически обратимых процессов; более того, последнее равенство характеризует скорее *состояние*, чем процесс. *Только в состоянии химического равновесия*

$\Delta G = 0$, причем, заметим, что это равенство в равной степени применимо и к необратимо протекающим реакциям. Ведь совершенно неважно, каким путем реакция пришла в состояние химического равновесия – обратимым или необратимым. В любом случае после достижения системой состояния химического равновесия при $dT = 0$, $dP = 0$ и $A'_{\text{макс}} = 0$ справедливо равенство $\Delta G = 0$.

ЛЕКЦИЯ 19

Тема 7.3. Понятие характеристической функции. Смысл частных производных характеристической функции. Энергия Гиббса – характеристическая функция давления и температуры. Полный дифференциал энергии Гиббса

Как показывает опыт, состояние системы можно описать с помощью двух независимых переменных, например объема и температуры, давления и температуры, объема и энтропии и т. д. Можно выбрать некую функцию состояния, величина которой будет определяться той или иной парой независимых переменных, получить уравнение, в которое будет входить эта функция, ее производные от независимых параметров и сами параметры, и применить это уравнение для описания исследуемой термодинамической системы. Подобные функции называются характеристическими. Дадим определение характеристической функции, обозначив ее в общем виде символом Φ .

Характеристическая функция $\Phi(x, y)$ двух независимых переменных x и y – это такая термодинамическая функция состояния, которая позволяет с помощью ее самой или с помощью ее частных производных от x и y выразить в явном виде те механические и термические свойства системы, которые определяются именно этой парой переменных.

Полный дифференциал характеристической функции $\Phi(x, y)$ запишется следующим образом:

$$d\Phi = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial y} \right)_x dy. \quad (7.3.1)$$

Уравнение (7.3.1) показывает, что бесконечно малое изменение $d\Phi$ характеристической функции Φ складывается из изменения величины Φ в результате бесконечно малого изменения:

- параметра x при постоянстве параметра y ;
- параметра y при постоянстве параметра x .

Частные производные в выражении (7.3.1) имеют смысл скоростей изменения величины Φ при изменении соответствующего параметра при условии постоянства другого. Каждая производная имеет свое конечное (не бесконечно малое!) численное значение и свою размерность.

Существуют пять характеристических функций: внутренняя энергия U , энтальпия H , энергия Гельмгольца F , энергия Гиббса G и энтропия S . Можно показать, основываясь на объединенном выражении первого и второго законов термодинамики, что при отсутствии полезной работы внутренняя энергия является характеристической функцией объема и энтропии ($U = U(V, S)$), энтальпия – характеристической функцией давления и энтропии ($H = H(P, S)$), энергия Гельмгольца – характеристической функцией объема и температуры ($F = F(V, T)$), энергия Гиббса – характеристической функцией давления и температуры ($G = G(P, T)$), энтропия – характеристической функцией внутренней энергии и объема ($S = S(U, V)$).

Одна переменная, которая определяет величину характеристической функции, всегда связана с объемной (механической) работой (эта переменная либо объем V , либо давление P), другая переменная связана с теплотой и определяет термические свойства системы (эта переменная либо энтропия S , либо внутренняя энергия U , либо температура T).

Характеристические функции играют большую роль в термодинамике. Они используются при решении многих термодинамических проблем, связанных с развитием, равновесием и устойчивостью термодинамических систем. Наиболее широкое применение находит характеристическая функция $G = G(P, T)$ при независимых переменных P и T . Эта пара переменных имеет наибольшее практическое значение. Рассмотрим подробнее свойства энергии Гиббса как характеристической функции.

Продифференцируем уравнение (7.1.3) для энергии Гиббса, получим:

$$dG = dH - TdS - SdT.$$

Учтем, что $H \equiv U + PV$ (см. формулу (3.1.5)), тогда

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

Из объединенного выражения первого и второго законов термодинамики (6.1.4) для обратимого процесса следует:

$$TdS = dU + PdV + \delta A',$$

или

$$dU = TdS - PdV - \delta A'.$$

Подставляя dU в уравнение для дифференциала dG , получаем:

$$\begin{aligned} dG &= TdS - PdV - \delta A' + PdV + VdP - TdS - SdT = VdP - SdT - \delta A', \\ dG &= VdP - SdT - \delta A'. \end{aligned} \quad (7.3.2)$$

Уравнение (7.3.2) носит фундаментальный характер. Оно показывает, что в самом общем случае энергия Гиббса G является характеристической функцией трех переменных: давления P , температуры T и обобщенной координаты x_i .

Последняя переменная требует дополнительного пояснения. Вспомним выражение (2.5.4) для элементарной полезной работы $\delta A'_i$:

$$\delta A'_i = X_i dx_i,$$

где X_i – внешняя обобщенная сила, действующая на систему; dx_i – бесконечно малое изменение обобщенной координаты x_i в процессе совершения работы.

Например, если полезной работой является электрическая работа по переносу заряда q в гальваническом элементе, то $dx_i = dq$ (см. формулу (2.5.2) в лекции 5). Поэтому уравнение (7.3.2) можно записать в более развернутой форме:

$$dG = VdP - SdT - X_i dx_i. \quad (7.3.3)$$

Теперь посмотрим, какой смысл имеют приращения энергии Гиббса в различных процессах.

Пусть при постоянных P и T в гальваническом элементе термодинамически обратимо протекает обратимая окислительно-восстановительная реакция. С учетом условия $P, T = \text{const}$ полный дифференциал (7.3.2) энергии Гиббса упростится до равенства $dG = -\delta A'$, или:

$$\begin{aligned} \delta A' &= -dG \\ (dP = 0, dT = 0). \end{aligned} \quad (7.3.4)$$

После интегрирования:

$$A' = -\Delta G \quad (7.3.5)$$

$$(dP = 0, dT = 0).$$

Уравнения (7.3.4) и (7.3.5) имеют следующий смысл: в изобарно-изотермическом процессе убыль энергии Гиббса численно равна максимальной полезной работе, которую данная система может совершить при термодинамически обратимом проведении данного процесса. Выражения (7.3.4) и (7.3.5) также иллюстрируют одно из утверждений, записанных в определении характеристических функций: с помощью самой характеристической функции G оказывается возможным выразить и определить *максимальную полезную работу* A' (или работу термодинамически обратимого процесса).

Обратим также внимание на то, что уравнения (7.3.4) и (7.3.5) эквивалентны выражениям (7.1.4) и (7.1.5), полученным в предыдущей лекции при рассмотрении свойств энергии Гиббса как термодинамического потенциала. Это неудивительно, поскольку речь идет об одной и той же функции состояния системы – G . Не будет лишним еще раз вернуться к лекции 18 и внимательно перечитать ту ее тему, в которой дается интерпретация фундаментальных уравнений (7.1.4) и (7.1.5).

Теперь рассмотрим реакцию (процесс), которая протекает без совершения полезной работы, т. е. $\delta A' = 0$. В этом случае уравнение (7.3.2) запишется следующим образом:

$$dG = VdP - SdT. \quad (7.3.6)$$

Из (7.3.6) следует, что энергия Гиббса, действительно, является характеристической функцией двух независимых переменных – давления и температуры, при условии, что реакция протекает термодинамически необратимо, так как $\delta A' = 0$. Формула (7.3.6) для полного дифференциала энергии Гиббса выражает приращение энергии Гиббса в результате изменения двух независимых переменных – давления и температуры.

Запишем полный дифференциал dG через частные производные G от давления и температуры по аналогии с общим уравнением (7.3.1) для любой характеристической функции:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT. \quad (7.3.7)$$

Из сравнения двух выражений для полного дифференциала энергии Гиббса (7.3.6) и (7.3.7) вытекает смысл производных:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_T = V \quad (\text{где } V - \text{объем системы, м}^3), \quad (7.3.8)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (\text{где } S - \text{энтропия системы, Дж/К}). \quad (7.3.9)$$

Объем системы – это скорость изменения энергии Гиббса при изотермическом изменении давления в системе, или приращение энергии Гиббса при изменении давления на 1 Па. Поскольку объем – положительная величина, производная (7.3.8) также положительна, поэтому с увеличением давления в изотермических условиях величина энергии Гиббса возрастает. Скорость изменения энергии Гиббса при изменении температуры в изобарических условиях численно равна энтропии системы со знаком «–», производная (7.3.9) отрицательна, следовательно, при повышении температуры в изобарических условиях величина энергии Гиббса уменьшается. Производные (7.3.8) и (7.3.9) иллюстрируют возможность выразить через частные производные характеристических функций от независимых параметров механические и термические свойства системы. В нашем случае можно выразить те механические и термические свойства, которые определяются объемом и энтропией системы.

Из выражений (7.1.3) для энергии Гиббса и (7.3.9) для частной производной G от температуры можно получить уравнение

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P. \quad (7.3.10)$$

Это же уравнение в интегральной форме:

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P. \quad (7.3.11)$$

Выражения (7.3.10) и (7.3.11) известны под названием уравнений Гиббса – Гельмгольца, они находят применение при выводе различных термодинамических соотношений, описывающих процессы или состояние системы. В формуле (7.3.11) ΔH – тепловой эффект, ΔG – изменение энергии Гиббса реакции.

В заключение раздела 7 приводится ряд вопросов по темам 7.1–7.3, ответы на которые помогут вам проверить, насколько хорошо усвоен материал лекций 18 и 19.

1. Какой знак имеет величина ΔG обратимой окислительно-восстановительной реакции, которая при проведении ее в гальваническом элементе может служить источником электрической работы?

2. Известно, что для некоторых заданных условий величина ΔG обратимой химической реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{HCl}_{\text{p-p}}$ отрицательна. Может ли эта реакция служить источником полезной работы? Если «да», то при каких условиях ее проведения?

3. Для реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$ $\Delta G_{298}^\circ = -474$ кДж. Реакция протекает при $P, T = \text{const}$: а) необратимо в калориметре сгорания; б) термодинамически необратимо в топливном гальваническом элементе (Pt) $\text{H}_2|\text{KOH}_{\text{p-p}}|\text{O}_2$ (Pt); в) термодинамически обратимо в том же топливном элементе. Что можно сказать о величине полезной электрической работы реакции в каждом из трех случаев?

4. Какой смысл имеет нижний индекс при символе работы в выражении $A'_{\text{макс}} = -\Delta G$?

5. Из уравнений $A'_{\text{макс}} = -\Delta G$ и $A'_{\text{макс}} = zFE_{\text{ГЭ}}$ получите соотношение между электродвижущей силой гальванического элемента и убылью энергии Гиббса реакции, протекающей в элементе. Можно ли по величине ЭДС в полученном соотношении предсказать степень удаленности реакционной смеси от состояния химического равновесия?

6. Для некоторых заданных условий проведения обратимой реакции $\text{Cu} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{CuCl}_{2,\text{p-p}}$ оказалось, что $\Delta G = 0$. Может ли в этих условиях данная реакция служить источником полезной работы при проведении ее термодинамически обратимо в гальваническом элементе $\text{Cu}|\text{CuCl}_{2,\text{p-p}}|\text{Cl}_2$ (Pt)? Обоснуйте ответ.

7. Для реакции $\text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ $\Delta G_{298}^\circ = 114$ кДж. Какое из двух утверждений верно: а) в данных условиях отсутствует всякая тенденция к взаимодействию веществ; б) реакционная система стремится к состоянию химического равновесия путем взаимодействия между продуктами реакции Cr^{2+} и Fe^{3+} ?

8. Можно ли с определенностью сказать, что некая реакция, для которой $\Delta G < 0$, при данных условиях ее проведения действительно

7. Термодинамические потенциалы. Изменение энергии Гиббса

будет иметь место? Все ли факторы учтены при окончательном выводе о реальной возможности наблюдать данную реакцию?

9. Частная производная энергии Гельмгольца F от температуры при $V = \text{const}$ равна энтропии системы со знаком « $-$ », а от объема при $T = \text{const}$ – давлению со знаком « $-$ ». Поясните физический смысл производных, укажите их знаки и размерность. Запишите выражение для полного дифференциала dF энергии Гельмгольца через ее частные производные, а также в форме уравнения, аналогичного (7.3.6), при условии, что полезная работа системой не производится. К описанию каких процессов можно применять характеристическую функцию F ?

10. Из объединенного выражения первого и второго законов термодинамики получите уравнение для полного дифференциала энтальпии H при условии, что процесс протекает с совершением полезной работы. Покажите, при каких условиях проведения процесса убыль энтальпии численно равна максимальной полезной работе.

11. Продемонстрируйте, пользуясь выражением для полного дифференциала dH , при постоянстве каких параметров приращение энтальпии численно равно количеству теплоты, полученной системой.



МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ГОМОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ. ЭНЕРГИЯ ГИББСА МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ И ЕГО СВОЙСТВА. ПОНЯТИЕ АКТИВНОСТИ КОМПОНЕНТА ГОМОГЕННОЙ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ. СТАНДАРТНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

ЛЕКЦИЯ 20

В этом разделе мы вплотную подойдем к представлению о химическом равновесии в реакционных системах, рассмотрим понятие химического потенциала – фундаментального термодинамического свойства вещества, из которого выведем в дальнейшем основные соотношения для термодинамического описания химических превращений веществ.

Тема 8.1. Полный дифференциал энергии Гиббса многокомпонентной гомогенной системы. Химический потенциал компонента системы и его основные свойства

Когда мы имеем однофазную (гомогенную) систему, содержащую несколько веществ, то любое свойство такой многокомпонентной системы будет зависеть от давления, температуры и ее состава. Если давление и температуру зафиксировать, то все свойства гомогенной системы будут определяться только соотношением ее компонентов, или их концентрацией. Это утверждение совершенно очевидно, так как химическое поведение вещества

определяется его окружением, т. е. характером межмолекулярного взаимодействия, а он, в свою очередь, зависит не только от природы веществ, но и от их относительного содержания в системе. Из этого вытекает один принципиальный вывод: в многокомпонентной смеси свойства вещества могут существенно отличаться от его свойств в свободном состоянии.

Сказанное на языке термодинамики может быть выражено с помощью следующих соотношений:

$$G = G(P, T, n_1, n_2, n_3, \dots, n_k), \quad (8.1.1)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_{j \neq 1}} dn_1 + \\ + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{P, T, n_{j \neq 2}} dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_k} \right) dn_{j \neq k}. \quad (8.1.2)$$

Выражение (8.1.1) означает, что величина энергии Гиббса многокомпонентной гомогенной системы, содержащей k веществ, зависит от давления, температуры и количества молей n всех веществ при условии, что данная система не производит полезной работы ($A' = 0$).

Уравнение (8.1.2) показывает, что бесконечно малое изменение энергии Гиббса такой системы складывается из изменения величины G в результате бесконечно малого изменения:

- давления при постоянстве температуры и количества молей всех компонентов;
- температуры при постоянстве давления и количества молей всех компонентов;
- количества молей первого компонента n_1 при постоянстве давления, температуры и количества молей всех других компонентов, кроме первого;
- количества молей второго компонента n_2 при постоянстве давления, температуры и количества молей всех других компонентов, кроме второго, и т. д. (вплоть до последнего, k -го компонента).

В (8.1.2) нижний индекс n при первых двух производных означает постоянство количества молей всех компонентов; нижний индекс $n_{j \neq i}$ при остальных производных – постоянство количества молей всех компонентов, кроме i -го, по числу молей которого берется производная.

Все частные производные в термодинамическом уравнении (8.1.2) имеют смысл скоростей изменения величины энергии Гиббса при изменении величины соответствующего параметра в условиях постоянства всех других. Каждая производная имеет свое конечное численное значение и свою размерность. В лекции 19 было показано, что

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} = -S \quad (\text{где } S \text{ – энтропия системы, Дж/К}), \quad (8.1.3)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} = V \quad (\text{где } V \text{ – объем системы, м}^3). \quad (8.1.4)$$

Третья и все последующие производные в (8.1.2) в общем случае записываются таким образом:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{j \neq i}} = \mu_i, \quad \text{Дж/моль.} \quad (8.1.5)$$

Величина μ_i называется *химическим потенциалом* компонента системы. Физический смысл μ_i будет рассмотрен ниже.

С учетом (8.1.3)–(8.1.5) выражение (8.1.2) перепишется в более компактной форме:

$$\begin{aligned} dG &= -SdT + VdP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_k dn_k = \\ &= -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i. \end{aligned} \quad (8.1.6)$$

Поскольку переменные T , P и все n_i можно менять произвольно, то их следует рассматривать как независимые аргументы функции состояния G , а величину dG – как полный дифференциал этой функции.

Уравнение (8.1.6) для полного дифференциала энергии Гиббса является фундаментальным уравнением химической термодинамики для гомогенной многокомпонентной системы переменного состава, в которой изменяются температура, давление и количества веществ.

Если процессы в такой системе протекают в изобарно-изотермических условиях ($dP = 0$ и $dT = 0$), тогда

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_k dn_k = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i. \quad (8.1.7)$$

Соотношение (8.1.7) показывает, что в изобарно-изотермических условиях и при отсутствии полезной работы изменение энергии Гиббса может иметь место только в результате изменения соотношения между количеством (массами) компонентов. Для краткости здесь и далее под термином «масса компонента» будем подразумевать количество молей компонентов.

Рассмотрим физический смысл и основные свойства химического потенциала.

Представим себе гомогенную систему, содержащую k компонентов. Состав системы можно выразить отношением чисел молей всех веществ: $n_1 : n_2 : n_3 : \dots : n_k$. Масса системы достаточно большая по величине. Не меняя давления и температуры, добавим в систему бесконечно малое количество dn_1 первого вещества. Очевидно, что первоначальный состав системы при этом не изменится, так как добавляемое количество первого компонента очень мало по сравнению с количеством веществ, уже имеющихся в системе. Поэтому величины химических потенциалов не изменятся, а возрастание энергии Гиббса будет прямо пропорционально количеству добавленного вещества: $dG = \mu_1 dn_1$. Аналогичные равенства справедливы для всех компонентов системы, т. е. при добавлении по отдельности любого i -го компонента $dG = \mu_i dn_i$. Если в систему при $P, T = \text{const}$ одновременно добавляются очень малые (бесконечно малые) количества всех компонентов, то суммарное приращение энергии Гиббса определится уравнением (8.1.7).

Подчеркнем, что такая прямая пропорциональная зависимость (при $P, T = \text{const}$) между приращением энергии Гиббса и количеством добавленного вещества имеет место только потому, что *первоначальный состав системы при добавлении веществ не изменяется*.

Если бы количества уже имевшихся в системе и добавляемых в нее веществ были сопоставимы, то связь между dG и dn_i была бы более сложной (какой – неизвестно). Отметив этот принципиальный момент, мы вплотную подошли к пониманию физического смысла химического потенциала.

μ_i – это коэффициент пропорциональности между изобарно-изотермическим приращением энергии Гиббса dG и количеством добавленного в систему компонента dn_i . Это, в соответствии с частной производной (8.1.5), – скорость изменения энергии Гиббса при изменении количества молей i -го компонента в этих услови-

ях, и, как любая скорость изменения любой функции, μ_i соответствует изменению функции G при изменении аргумента n_i на единицу – 1 моль.

Следовательно, химический потенциал компонента гомогенной многокомпонентной системы характеризует приращение энергии Гиббса в результате добавления в систему 1 моля данного компонента при $P, T = \text{const}$ и *постоянном составе* системы. В этом смысл частной производной (8.1.5).

Заметим, что сохранение первоначального состава системы (или чисел молей всех компонентов) может быть принципиально обеспечено двумя способами:

1) при введении 1 моля данного компонента в систему с очень большой (в идеале – с бесконечно большой) массой;

2) путем добавления к исходной смеси с конечной массой бесконечно малого количества компонента.

Во втором случае полученное бесконечно малое приращение энергии Гиббса необходимо пересчитать на 1 моль добавленного вещества. Каким бы путем ни происходило изменение энергии Гиббса для смеси заданного состава, химический потенциал будет иметь конечную величину, измеряемую в джоулях на моль.

Для случая, когда $P, T = \text{const}$, выражение (8.1.1) для энергии Гиббса запишется в форме $G = G(n_1, n_2, n_3, \dots, n_k)$. Функция $G(n_1, n_2, n_3, \dots, n_k)$ обладает следующими свойствами: если массы всех компонентов возрастают в одно и то же число раз, то и величина G увеличивается в то же число раз. При этом масса всей системы возрастает в то же число раз *при неизменном составе смеси и неизменных значениях μ_i* .

Данное утверждение выражается в форме термодинамического соотношения

$$G = \sum \mu_i n_i. \quad (8.1.8)$$

Сумма (8.1.8) получается путем интегрирования уравнения (8.1.7) при неизменном составе системы, когда $\mu_i = \text{const}$:

$$\int_0^G dG = \int_0^{n_i} \sum \mu_i dn_i. \quad (8.1.9)$$

Такое интегрирование означает, что мы создаем гомогенную смесь веществ с конечной по величине массой $N = \sum n_i$ и с

определенным составом $n_1 : n_2 : n_3 : \dots : n_k$ путем соединения бесконечно малых масс dn_i нужных компонентов в нужном соотношении $dn_1 : dn_2 : dn_3 : \dots : dn_k = n_1 : n_2 : n_3 : \dots : n_k$ и при постепенном увеличении количества молей всех веществ *в одно и то же число раз*. В начальной точке отсчета мы имеем систему с бесконечно малыми массами компонентов и бесконечно малым значением энергии Гиббса (в пределе они равны нулю), этому соответствуют нулевые нижние пределы в интеграле (8.1.9). В конце процедуры массы компонентов и энергия Гиббса системы имеют конечные величины (верхние пределы интегрирования). Химические потенциалы μ_i , сохраняющие свое постоянство при таком суммировании бесконечно малых величин, выносятся за знак интеграла.

Сумма (8.1.8) наглядно выражает тот факт, что энергия Гиббса гомогенной смеси веществ при постоянных давлении и температуре является результатом вклада химических потенциалов всех этих веществ. С другой стороны, это термодинамическое уравнение позволяет определить химический потенциал компонента как ту часть энергии Гиббса системы, которая приходится на 1 моль данного вещества *в системе заданного состава*. Смысловое ударение приходится здесь на конец предложения. **Химический потенциал** – *интенсивное свойство*, его величина для каждой конкретной системы *определяется ее составом, но не зависит от массы системы*.

Для понимания свойств химического потенциала важно иметь в виду следующее. Если при постоянных P и T данное вещество добавляется к смеси других веществ и образует с ними гомогенную систему, то величина его химического потенциала μ_i в системе будет отличаться от той, которую он имел в свободном состоянии и которую будем обозначать символом μ_{0i} : $\mu_i \neq \mu_{0i}$. Это значит, что свойства вещества в смеси с другими веществами отличаются от его свойств в свободном состоянии. Химический потенциал характеризует химическую индивидуальность, всю совокупность свойств вещества, но не в свободном виде, а в том состоянии, в котором оно находится в данной многокомпонентной гомогенной системе, в окружении других веществ и, более того, не просто в данной системе, а в системе *определенного состава*.

Например, гомогенная смесь составлена из трех веществ: А, В и С. Молярное соотношение компонентов $n_1 : n_2 : n_3$ равно $1 : 1 : 3$.

Тема 8.2. Зависимость химического потенциала от давления и температуры

Количество всей смеси (в молях) равно 5. Выведем из системы 1 моль вещества С и добавим в нее 1 моль вещества А. Масса смеси останется неизменной, но состав изменится и будет выражаться отношением 2 : 1 : 2. И хотя система по своей природе останется прежней, химические потенциалы μ_A , μ_B , μ_C всех трех компонентов примут другие значения.

Итак, величина химического потенциала компонента системы зависит от его природы, давления, температуры и состава системы и не зависит от массы самого компонента и всей системы в целом.

Для сравнения полезно отметить, что величина энергии Гиббса гомогенной системы также зависит от ее природы, давления и состава, но, помимо этого, зависит и от массы системы. Энергия Гиббса – *экстенсивное свойство* системы: $G = G(P, T, \text{состав, масса})$.

Тема 8.2. Зависимость химического потенциала от давления и температуры. Общее выражение зависимости химического потенциала от давления в интегральной форме. Понятие о стандартном состоянии и стандартном химическом потенциале

Зависимость химического потенциала от давления и температуры можно получить, основываясь на характере зависимости энергии Гиббса от этих же параметров, которая выражается производными (8.1.3) и (8.1.4). Поскольку химический потенциал – это часть полной энергии Гиббса, приходящаяся на 1 моль данного компонента в смеси данного состава, то по аналогии с (8.1.3) и (8.1.4) можно записать:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n} = V_i, \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,n} = -S_i. \quad (8.2.1)$$

В отличие от аналогичных частных производных для энергии Гиббса в выражениях (8.2.1) объем V_i и энтропия S_i относятся не ко всей системе в целом, а к 1 молю i -го компонента в системе. V_i и S_i называются соответственно парциальными молярными объемом и энтропией данного компонента. Это те значения объема и энтропии, которые вносит 1 моль i -го компонента в общий объем и общую энтропию системы заданного состава. Они не равны

молярному объему и молярной энтропии компонента в свободном состоянии: $V_i \neq V_{0i}$, $S_i \neq S_{0i}$.

Выражения (8.2.1) носят общий характер и дают зависимость от давления и температуры величины химического потенциала любого вещества – газообразного, жидкого или твердого, которое находится в составе гомогенной смеси с другими веществами.

Если мы имеем одно чистое вещество, то для него, очевидно, также справедливы выражения (8.1.7) и (8.1.8):

$$dG = \mu_{0i} dn_{0i}, \quad G = \mu_{0i} n_{0i}.$$

Здесь нижний индекс «0*i*» указывает на то, что система содержит только один *i*-й компонент в свободном состоянии в количестве n_{0i} (поэтому отсутствует знак суммы). Очевидно, что химический потенциал индивидуального вещества в свободном состоянии равен молярной энергии Гиббса системы, составленной из этого вещества:

$$\mu_{0i} = \frac{G}{n_{0i}}. \quad (8.2.2)$$

По аналогии с производными (8.2.1) для μ_{0i} можно записать:

$$\left(\frac{\partial \mu_{0i}}{\partial P} \right)_T = V_{0i}, \quad \left(\frac{\partial \mu_{0i}}{\partial T} \right)_P = -S_{0i}. \quad (8.2.3)$$

В уравнениях (8.2.3) V_{0i} и S_{0i} – соответственно молярный объем и молярная энтропия *i*-го вещества в свободном состоянии. Так же, как производные (8.2.1), последние соотношения носят общий характер и справедливы для чистого вещества в любом агрегатном состоянии.

Далее получим интегральное выражение для зависимости химического потенциала вещества от давления. Для этого разделим переменные в первой производной (8.2.1) и проинтегрируем полученное выражение при $T = \text{const}$ в пределах изменения давления от $p^\circ = 1$ атм до любого p . Следовательно, пределами изменения химического потенциала будут $\mu_i^\circ(T, p^\circ = 1 \text{ атм})$ и $\mu_i(T, p)$. В скобках у символов химического потенциала записаны параметры, при которых определены величины μ_i :

$$\int_{\mu_i^\circ(T, p^\circ=1)}^{\mu_i(T, p)} d\mu_i = \int_{p^\circ=1}^p V_i dp.$$

Отсюда получаем:

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^\circ(T, p^\circ = 1 \text{ атм}) + \int_{p^\circ=1}^p V_i dp. \quad (8.2.4)$$

Аналогично для индивидуального компонента в свободном состоянии после интегрирования первой производной в (8.2.3) имеем:

$$\mu_{0i}(T, p) = \mu_{0i}^\circ(T, p^\circ = 1 \text{ атм}) + \int_{p^\circ=1}^p V_{0i} dp. \quad (8.2.5)$$

Полученные уравнения дают зависимость химического потенциала вещества в гомогенной смеси с другими веществами (8.2.4) и в свободном состоянии (8.2.5). Из них видно, что значение химического потенциала в заданном состоянии (при давлении p и температуре T) отсчитывается от того значения химического потенциала, которое вещество имеет в некотором *стандартном состоянии* – при той же температуре, но с фиксированным давлением, равным 1 атм. Это удобный способ отсчета различных термодинамических величин, и он часто используется в химической термодинамике.

$\mu_i^\circ(T, p^\circ = 1 \text{ атм})$ называется стандартным химическим потенциалом компонента гомогенной смеси; $\mu_{0i}^\circ(T, p^\circ = 1 \text{ атм})$ – стандартным химическим потенциалом компонента в свободном состоянии.

Значения стандартных химических потенциалов определяются природой вещества и температурой, но не зависят от давления, так как оно жестко закреплено. Символом стандартности является обязательный верхний кружочек ($^\circ$) у знака химического потенциала и давления.

Чтобы проинтегрировать вторые слагаемые в правых частях (8.2.4) и (8.2.5), необходимо знать вид зависимости от давления парциального молярного объема компонента смеси или молярного объема компонента в свободном состоянии. Для каждой конкретной системы (идеальный или реальный газы, твердые или жидкие вещества и т. д.) проблема интегрирования уравнений (8.2.4) и (8.2.5) решается по-разному и приводит к тем или иным выражениям для химического потенциала. Этот вопрос подробно рассматривается в следующих разделах пособия.

Химический потенциал – одно из важнейших термодинамических свойств систем переменного состава. Как мы увидим дальше,

представление о химическом потенциале лежит в основе строгого термодинамического описания обратимой химической реакции, протекающей при заданных постоянных значениях P и T , и позволяет получить информацию, очень ценную для ее практического применения технологами.

Однако абсолютное значение химического потенциала вещества не может быть ни измерено, ни рассчитано, точно так же, как и абсолютное значение внутренней энергии, энтальпии и энергии Гиббса любой реальной или воображаемой системы. Этот принципиальный момент связан с особенностями нашей Вселенной: ни при каких условиях в ней не наблюдается состояние материи (вещества) с нулевой энергией. Энергия – неотъемлемый атрибут материи. Следовательно, у наблюдателя отсутствует точка отсчета значений энергии и всех производных от нее термодинамических характеристик: H , G , F , μ_i и др. К счастью, окружающий нас мир устроен таким образом, что для практического использования нужны не абсолютные значения тех или иных энергетических параметров, а их *изменения* в различных процессах.

Когда в основу описания свойств термодинамической системы положено понятие химического потенциала, нет нужды знать величины μ_i и μ_i° , так как особенности поведения системы определяются не ими, а их разностью – интегралом в уравнениях (8.2.4) и (8.2.5). Этот интеграл, учитывающий изменение в величине химического потенциала в данном состоянии по отношению к тому, что он имеет при стандартных условиях, может быть найден либо экспериментально, либо рассчитан на основании экспериментальных данных.

ЛЕКЦИЯ 21

Тема 8.3. Идеальные газовые смеси. Химический потенциал компонента реагирующей смеси идеальных газов. Стандартный химический потенциал идеального газа

В лекции 8 мы рассмотрели одну из важнейших моделей, лежащей в основе термодинамического описания свойств индивидуальных веществ и их смесей, – *модель идеального газа*.

Идеальные газы имеют самое простое уравнение связи (4.1.1) между параметрами состояния P , V и T , которое обычно называют уравнением Менделеева – Клапейрона. Для n молей идеального газа оно записывается следующим образом:

$$PV = nRT, \quad (8.3.1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, не зависящая от природы газа; n – количество молей газа.

Состояние идеального газа является предельным гипотетическим состоянием всех веществ, в том числе и реальных газов, при достаточно низких давлениях и достаточно высоких температурах. Если говорить о реальных газах, то для каждого из них существуют свои границы давления и температуры, в пределах которых их свойства можно с хорошей степенью точности описать с помощью модели идеального газа. Для некоторых газов, таких как метан, заметные отклонения от идеальности наблюдаются только при высоких давлениях (~10 атм); другие, например аммиак, сильно отклоняются от идеальности даже при низких давлениях. Для того чтобы делать правильные выводы, необходимо экспериментально изучать свойства газов. Однако очень многие газы ведут себя как идеальные при давлениях, равных или меньших 1 атм.

Изучение реальных газов при низких давлениях сыграло большую роль в развитии молекулярной физики, термодинамики, статистической термодинамики. Модели идеального газа и идеальных газовых смесей достаточно часто применяются в термодинамике химического равновесия и в химической промышленности.

Поскольку взаимодействие между молекулами идеального газа отсутствует, то можно считать, что в смеси идеальных газов компоненты ведут себя независимо друг от друга. Поэтому смеси идеальных газов характеризуются аддитивностью парциальных давлений компонентов (закон Дальтона):

$$P = p_1 + p_2 + p_3 + \dots = \sum p_i, \quad (8.3.2)$$

где P – общее давление; p_i – парциальные давления компонентов.

По своему смыслу p_i – это то давление, которое оказывал бы газ, входящий в смесь, если бы он *один* занимал объем, равный объему V *всей газовой смеси* при той же температуре T .

Для n_i молей i -го компонента идеальной газовой смеси справедливо уравнение Менделеева – Клапейрона в следующем виде:

$$p_i V = n_i RT. \quad (8.3.3)$$

Объединяя (8.3.2) и (8.3.3), легко получить

$$p_i = x_i P, \quad (8.3.4)$$

где x_i – молярная доля i -го компонента, равная $n_i / \sum n_i$.

Принципиально важным в понятиях «идеальный газ» и «идеальная газовая смесь» является следующее положение: по определению в этих системах силы межмолекулярного притяжения и отталкивания пренебрежимо малы, однако идеальные газы способны к химическому взаимодействию между собой с образованием новых веществ, также обладающих свойствами идеального газа. Другими словами, идеальные газовые смеси могут состоять из компонентов, химически «безразличных» по отношению друг к другу (классический пример – воздух), либо из реакционноспособных газообразных веществ. Именно второй случай является предметом изучения в термодинамике химического равновесия.

Выведем выражение для химического потенциала идеального газа, находящегося при любых температуре T и давлении P . Для этого воспользуемся уравнением (8.2.5) для химического потенциала индивидуального вещества в свободном состоянии, которое носит совершенно общий характер. Для вещества, имеющего свойства идеального газа, интеграл в уравнении (8.2.5) очень легко преобразуется в простое выражение, так как мы знаем зависимость молярного объема идеального газа от давления – она очень простая и дается уравнением Менделеева – Клапейрона (8.3.1): $V_{0i} = V / n = RT / P$. Подставляя V_{0i} в (8.2.5) и ведя интегрирование при $T = \text{const}$, получаем:

$$\mu_{0i}(T, P) = \mu_{0i}^\circ(T, p_i^\circ = 1 \text{ атм}) + RT \ln \frac{p_i}{p_i^\circ}.$$

Учитывая, что в смеси с другими идеальными газами данный идеальный газ ведет себя так же, как в свободном состоянии, последнее уравнение можно переписать, опустив нижний индекс «0», и считать, что полученное выражение

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T, p_i^\circ = 1 \text{ атм}) + RT \ln \frac{p_i}{p_i^\circ} \quad (8.3.5)$$

справедливо не только для идеального газа в свободном состоянии, но и для любого i -го компонента идеальной газовой смеси.

Для свободного идеального газа p_i в уравнении (8.3.5) имеет смысл давления этого газа; во втором случае, когда газ находится в смеси с другими идеальными газами, p_i является парциальным давлением газа в смеси.

Поскольку под знаком логарифма в (8.3.5) в знаменателе дроби стоит величина, равная единице ($p_i^\circ = 1$ атм), то последнее уравнение можно упростить:

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T, p_i^\circ = 1 \text{ атм}) + RT \ln p_i,$$

или

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i. \quad (8.3.6)$$

Как правило, выражение для химического потенциала идеального газа записывают именно в этом компактном виде.

Элементарное по форме термодинамическое соотношение (8.3.6) несет в себе глубокую смысловую нагрузку и используется, как мы увидим впоследствии, при описании химического равновесия реакций с участием идеальных газов.

Применяя на практике уравнение (8.3.6), следует иметь в виду следующие принципиальные моменты:

1. μ_i° – это *стандартный химический потенциал идеального газа*. В качестве стандартного состояния идеального газа выбирается состояние при температуре T (не обязательно 298,15 К!) и давлении $p^\circ = 1$ атм. Величина μ_i° , по определению, не зависит от давления, а зависит только от температуры ($\mu_i^\circ = \mu_i^\circ(T)$) и от химической природы газа, на что указывает нижний индекс « i ».

2. μ_i – химический потенциал идеального газа. В отличие от μ_i° , величина μ_i зависит не только от природы газа и его температуры, но и от парциального давления газа: $\mu_i = \mu_i(T, P)$.

В соотношении (8.3.6) нет слагаемого, которое выражало бы вклад в величину химического потенциала i -го компонента его взаимодействия с окружением. Это означает, что химическая природа других компонентов реакционной газовой смеси никак не влияет на величину μ_i . Очевидно, так и должно быть, поскольку смесь является идеальной. Каждый компонент смеси как бы «безразличен» по отношению к другим компонентам, если иметь в виду межмолекулярное (но не химическое!) взаимодействие. Присутствие других газов проявляется лишь через заданный состав

(концентрацию) исходной реакционной смеси, т. е. через величину парциального давления p_i каждого из компонентов.

3. Под знаком логарифма в (8.3.6) так же, как и в (8.3.5), стоит *безразмерная величина*: $\ln p_i = \ln(p_i, \text{ атм} / p_i^\circ = 1 \text{ атм})$. Другими словами, под знаком логарифма стоит не само давление, а *отвлеченное число* p_i , равное по величине парциальному давлению газа в атмосферах. Можно сказать и по-другому: под знаком логарифма в (8.3.6) стоит *относительное давление*, т. е. число, которое показывает, во сколько раз парциальное давление p_i газа больше или меньше стандартного давления, равного 1 атм.

Данное обстоятельство – безразмерность p_i в выражении для химического потенциала идеального газа приводит к принципиальному результату – *безразмерности константы химического равновесия* K_p .

Все вышесказанное является справедливым только потому, что в химической термодинамике в качестве стандартного давления выбрано давление, равное 1 атм. Деление какой-либо величины на единицу *не изменяет* эту величину. Легко представить, как усложнились бы все термодинамические соотношения, если бы стандартным давлением было выбрано давление, равное 1 Па = $1,013 \cdot 10^5$ атм.

4. Химический потенциал идеального газа, как и любого другого вещества, является *интенсивным свойством*, не зависящим от массы компонента.

5. Химический потенциал идеального газа можно выразить через его молярную долю x_i в исходной реакционной смеси. Подставляя (8.3.4) в (8.3.6), получаем:

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T, p_i^\circ = 1 \text{ атм}) + RT \ln P + RT \ln x_i.$$

Первые два слагаемые в правой части уравнения обозначим через $\mu_i^*(T, P)$, тогда

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i. \quad (8.3.7)$$

В (8.3.7) $\mu_i^*(T, P)$ является величиной, зависящей, в отличие от μ_i° , не только от природы газа и температуры, но и от общего давления в реакционной смеси. При $x_i = 1$ (имеем только чистый i -й компонент) получаем: $\mu_i^*(T, P) = \mu_i(T, P)$. Последнее тождество означает, что μ_i^* по своему смыслу является химическим по-

тенциалом чистого идеального газа при температуре T и давлении P реакционной смеси.

Анализ уравнения (8.3.7) приводит к выводу о невозможности существования и получения абсолютно чистых веществ. Действительно, в смеси газов всегда $x_i < 1$ и $\ln x_i < 0$, поэтому $\mu_i < \mu_i^*$. Химический потенциал газа в смеси с другими идеальными газами всегда меньше, чем в свободном состоянии при тех же температуре и давлении. Следовательно, из-за стремления к понижению химического потенциала всегда существует тенденция к «поглощению» некоторого количества чистого i -го компонента смесью.

В самом общем случае, т. е. в случае любых веществ, а не только идеальных газов, при $P, T = \text{const}$ «поглощение» индивидуального компонента смесью может произойти двумя путями:

– в результате естественного смешения i -го компонента с окружающими его веществами, если они химически индифферентны (самопроизвольное смешение газов и других веществ). В этом случае величина химического потенциала уменьшится как за счет снижения концентрации i -го вещества в той части системы, где оно находилось первоначально, так и за счет взаимодействия частиц i -го компонента с его новым окружением. Чем сильнее межмолекулярное взаимодействие, тем больше понижение химического потенциала данного вещества;

– вследствие химического взаимодействия компонентов смеси, приводящего к превращению некоторого количества i -го компонента в другие вещества (самопроизвольная химическая реакция).

Заметим, что в идеальных газах стремление к рассеянию из занимаемого ими пространства по определению не может зависеть от степени межмолекулярного взаимодействия их частиц со средой. Идеальный газ может понизить свой химический потенциал либо за счет уменьшения своей концентрации в той части системы, где его было много, либо за счет своей «гибели» в результате химического превращения.

Эти положения (Гиббс, Льюис) справедливы для химического потенциала любого вещества. Поскольку они универсальны, наши последующие рассуждения будут носить совершенно общий характер.

Тенденция, препятствующая получению чистых веществ, особенно сильно выражена на заключительных стадиях очистки конечного продукта от следов примеси i -го компонента, когда $x_i \rightarrow 0$.

Представим себе реакцию, протекающую в соответствии с простым стехиометрическим уравнением $A \rightleftharpoons B$. Пусть после достижения состояния химического равновесия и удаления практически всего не прореагировавшего вещества А молярные доли продукта В и примеси А соответственно составили: $x_B = 0,99999$; $x_A = 0,00001$. Очевидно, что по уравнению (8.3.7) при данной величине $x_A \mu_A \ll \mu_i^*$ (например, при $T = 298 \text{ К}$ $\Delta\mu_A \approx 10^4 \text{ Дж/моль}$). Чем глубже будет проходить процесс очистки продукта от примеси, тем больше будет усиливаться это неравенство, тем труднее будет преодолевать естественное стремление исходного реагента А остаться в виде примеси в смеси с продуктом В, где его химический потенциал намного меньше, чем в свободном состоянии.

Таким образом, уравнение (8.3.7), наряду с принципом Гиббса о самопроизвольном стремлении веществ к уменьшению своего химического потенциала, является термодинамическим доказательством того факта, что даже самые совершенные современные методы глубокой очистки веществ не могут привести к получению абсолютно чистого продукта. Этот важный для химика-технолога вывод имеет некую аналогию с принципом недостижимости абсолютного нуля, независимо от успехов, которые достигнуты сейчас и могут быть достигнуты в будущем в технике низких температур.

Тема 8.4. Химический потенциал реального газа. Летучесть реального газа. Понятие активности идеального и реального газа

Поведение реальных газов подчиняется более сложным закономерностям по сравнению с идеальными газами. Связь между параметрами состояния реального газа – давлением, объемом и температурой не может быть описана таким простым уравнением, которое справедливо для идеального газа. В качестве примера можно привести одно из самых первых уравнений состояния реального газа – известное уравнение Ван-дер-Ваальса (1871):

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

где P , V и T – соответственно давление, объем и температура; a и b – эмпирические константы, зависящие от природы реального газа.

Из этого уравнения видно, что в явном виде выразить один из параметров через два других невозможно.

Путем обработки экспериментальных данных различными исследователями предложено большое число уравнений состояния для реального газа (их известно более 150) – факт, свидетельствующий о том, что ни одно из этих уравнений не может строго количественно описать свойства реальных газов. В частности, уравнение Ван-дер-Ваальса не всегда согласуется с экспериментальными данными, кроме того, неприменимо для высоких давлений. Практическое использование уравнений состояния реальных газов связано с большими трудностями в вычислениях и отнимает много времени. Эта проблема – поиск количественной связи между P , V и T для предсказания свойств реальных газов самым непосредственным образом проявилась в свое время при введении в термодинамику понятия химического потенциала реального газа.

Как уже отмечалось в лекции 20, уравнение (8.2.5) для химического потенциала носит совершенно общий характер и, следовательно, справедливо и для идеального, и для реального газа. Однако для практического применения этого уравнения нужно вычислить интеграл $\int_{p^\circ=1}^p V_{0i} dp$, т. е. подставить в подынтегральное выра-

жение зависимость V_{0i} от P (или же P от V_{0i}). Для идеального газа эта задача решается очень просто в соответствии с уравнением Менделеева – Клапейрона (8.3.1), и мы подробно рассмотрели этот простой термодинамический вывод в теме 8.3.

Иначе обстоит дело с реальными газами, для которых взятие интеграла в общем случае невозможно, так как невозможно в явном виде выразить зависимость молярного объема от давления. Одним

из способов найти величину интеграла $\int_{p^\circ=1}^p V_{0i} dp$ для реального газа

является экспериментальное измерение объема газа при различных давлениях и последующее графическое интегрирование по кривой зависимости $V_{0i}(P)$. Но это слишком трудоемкая задача, к тому же ее приходится решать отдельно для каждого реального газа.

Льюис (1901) для упрощения расчетов свойств реальных газов предложил другой путь. Взяв за образец очень простое уравнение (8.3.6) для химического потенциала идеального газа, он записал

выражение для химического потенциала реального газа в той же математической форме, но заменил давление P другим свойством, которое назвал летучестью f :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T, p_i^\circ = 1 \text{ атм}) + RT \ln f_i,$$

или

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln f_i. \quad (8.4.1)$$

Летучесть часто называют фугитивностью (от англ. *fugacity* – летучесть). Таким образом, уравнение (8.4.1) получено путем замены сложного интеграла в выражении (8.2.5) на тождественную ему величину:

$$\int_{p^\circ=1}^p V_{0i} dp \equiv RT \ln f_i. \quad (8.4.2)$$

Летучесть является функцией давления газа и измеряется в атмосферах. Как следует из (8.4.1) и (8.4.2), летучестью называется некая величина, которую нужно подставить взамен давления газа в выражение (8.3.6) для химического потенциала идеального газа, чтобы получить значение химического потенциала реального газа.

Можно сказать и по-другому: летучесть – это «исправленное» давление реального газа, т. е. такое давление, которое должен был бы производить данный газ, чтобы оказывать то же действие, что и идеальный, и чтобы его химический потенциал при заданной температуре T зависел от этого «исправленного» давления таким же образом, как и в случае идеального газа.

В качестве стандартного состояния реального газа при данной температуре T принимается гипотетическое, *идеализированное состояние*, когда при той же температуре и летучести, равной 1 атм, данный реальный газ обладал бы свойствами идеального газа: $f^\circ = P^\circ = 1 \text{ атм}$.

В уравнении (8.4.1) $\mu_i^\circ(T, p_i^\circ = 1 \text{ атм})$ – стандартный химический потенциал реального газа. Под знаком логарифма в (8.4.1) и (8.4.2) стоит *отвлеченное число*, т. е. отношение $f, \text{ атм} / (f^\circ = 1 \text{ атм}) = f$, так же как и в уравнении (8.3.6).

В общем случае

$$f_i = \gamma_i p_i, \quad (8.4.3)$$

где γ_i – коэффициент летучести (или коэффициент активности) реального газа, учитывающий отклонения свойств газа от идеальности. Коэффициент летучести есть функция температуры и давления.

Существует ряд способов определения летучести и коэффициентов летучести реальных газов. Наиболее точный метод нахождения летучести заключается в графическом вычислении интеграла (5.4.2). Но это и самый трудоемкий метод, для его применения необходимо предварительно получить надежные экспериментальные данные по зависимости объема газа от давления. Для приближенных вычислений коэффициентов летучести реальных газов часто пользуются методом расчета, основанным на принципе соответственных состояний, о котором можно прочитать в рекомендуемых учебниках по физической химии.

Как уже отмечалось в лекции 8, чем больше давление и чем меньше температура газа, тем заметнее отклонения его свойств от идеальности. Для разных газов величины этих отклонений различны и при давлениях выше 50 атм (5 МПа) могут достигать 5–10%, а при давлениях в сотни атмосфер летучесть может отличаться от давления в ту или иную сторону в десятки раз и больше.

По мере уменьшения давления свойства реальных газов приближаются к свойствам идеального газа, соответственно, величина летучести при данной температуре приближается к величине давления газа:

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{f}{p} = 1, \quad \lim_{p \rightarrow 0} \gamma_i = 1.$$

Практически уже при давлениях менее 5 атм (5 МПа) летучесть реального газа совпадает с его давлением.

Одинаковые по своей математической форме выражения (8.3.6) и (8.4.1) для химического потенциала идеального и реального газов можно записать в общем виде одним уравнением:

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T, p^\circ = 1 \text{ атм}) + RT \ln a_i. \quad (8.4.4)$$

Функция a_i называется **активностью** газа.

Как следует из уравнений (8.3.5), (8.3.6) и (8.4.1), для идеального газа активность численно совпадает с его давлением:

$$a_i = \left(\frac{p_i}{p_i^\circ = 1} \right) = p_i; \quad (8.4.5)$$

для реального газа активность численно равна летучести газа:

$$a_i = \left(\frac{f_i}{f_i^\circ = 1} \right) = f_i. \quad (8.4.6)$$

В соответствии с ее определением по формулам (8.4.5) и (8.4.6) активность не имеет размерности, является интенсивным свойством и зависит от температуры и давления: $a_i = a_i(T, P)$.

Величина $\mu_i^\circ(T, p^\circ = 1 \text{ атм})$, или просто μ_i° , в уравнении (8.4.4) является *стандартным химическим потенциалом* газа, т. е. это химический потенциал, который имеет газ при данной температуре T и *активности, равной единице* (фактически при давлении, равном единице: $p^\circ = f^\circ = 1 \text{ атм}$). Необходимо помнить, что величина μ_i° определяется только химической природой газа и его температурой, но не зависит от давления (активности), так как оно зафиксировано; величина μ_i , в отличие от μ_i° , зависит от температуры и от давления (активности) газа.

Тема 8.5. Химический потенциал и активность чистых конденсированных веществ

Если чистое вещество находится в жидком или твердом состоянии, то и для его химического потенциала, разумеется, справедливо общее выражение (8.2.5):

$$\mu_{0i, \kappa}(T, p) = \mu_{0i, \kappa}^\circ(T, p^\circ = 1 \text{ атм}) + \int_{p^\circ=1}^p V_{0i, \kappa} dp. \quad (8.5.1)$$

Несмотря на общую математическую форму выражения для μ_i , его смысловое содержание различно для газов и конденсированных веществ. Это различие вытекает из различий в их стандартных состояниях и различий в характере зависимости молярного объема вещества от давления: $V_{0i} = V_{0i}(p)$.

В качестве стандартного состояния конденсированного вещества чаще всего выбирается реальное состояние чистой жидкости (или чистого твердого вещества) при данной температуре T и под давлением $p^\circ = 1 \text{ атм}$.

Что касается зависимости молярного объема от давления, то следует вспомнить о том, что жидкости и твердые вещества обла-

дают малой изотермической сжимаемостью. Поэтому можно считать, что молярный объем конденсированных веществ при постоянной температуре практически не зависит от давления, и вынести величину $V_{0i,к}$ за знак интеграла:

$$\int_{p^\circ=1}^p V_{0i,к} dp = V_{0i,к} (p - p^\circ) = V_{0i,к} (p - 1). \quad (8.5.2)$$

С другой стороны, аналогично тому, как это было предложено Льюисом для химического потенциала реального газа, тот же интеграл в (8.4.1) можно заменить тождественной ему величиной, связанной с активностью, и придать выражению (8.4.1) простую математическую форму, единую для газов и конденсированных веществ:

$$\int_{p^\circ=1}^p V_{0i,к} dp \equiv RT \ln a_i \equiv RT \ln \frac{a_i}{a_i^\circ = 1}, \quad (8.5.3)$$

$$\mu_{i,к}(T, p) = \mu_{i,к}^\circ(T, p^\circ = 1 \text{ атм}) + RT \ln a_i. \quad (8.5.4)$$

Уравнение (8.5.4) дает выражение для химического потенциала индивидуального конденсированного вещества (для упрощения записи нижний индекс «0» в уравнении опущен). Величина $\mu_{i,к}$ определяется природой вещества, температурой и давлением. $\mu_{i,к}^\circ$ — стандартный химический потенциал, т. е. химический потенциал при заданной температуре и давлении, равном 1 атм. Его величина не зависит от давления.

При $a_i = 1$ из (8.5.4) получаем:

$$\mu_{i,к}(T) = \mu_{i,к}^\circ(T, p^\circ = 1 \text{ атм}). \quad (8.5.5)$$

Из сравнения (8.5.5) и (8.5.4) вытекает очень важный результат: *активность чистого жидкого или твердого вещества при стандартном давлении 1 атм и любой (!) температуре равна единице.*

Активность чистых конденсированных веществ с достаточной степенью точности может быть принята равной единице и при давлении, которое отличается от стандартного, при условии, что это отличие не слишком велико. Действительно, сравним уравнения (8.5.2) и (8.5.3). Мы получим:

$$\ln a_i = \frac{V_{0i,к}(p-1)}{RT}. \quad (8.5.6)$$

Проанализируем соотношение (8.5.6). Для жидких и твердых веществ величина молярного объема невелика и составляет в среднем $\sim 10^{-2}$ л/моль (в отличие от газов, для которых величина V_0 в тысячи и десятки тысяч раз больше). При температурах порядка 10^2 – 10^3 К (пусть $T = 300$ К) и давлении $P = 2$ атм получаем:

$$\ln a_i \approx \frac{0,01 \text{ л/атм} \cdot (2 \text{ атм} - 1 \text{ атм})}{0,082 \text{ л} \cdot \text{атм}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 300 \text{ К}} \approx 0,0001 \approx 0.$$

Откуда $a_i \approx 1$.

Отсюда же вытекает еще один важный результат для химического потенциала конденсированных веществ. Мы знаем, как химический потенциал любого вещества зависит от температуры и давления – эти зависимости даются выражениями (8.2.1). Чтобы подчеркнуть зависимость величины μ_i от температуры и давления, в уравнениях часто записывается не просто символ химического потенциала, но пишут $\mu_i(T, p)$. Однако для конденсированных веществ вследствие малых значений молярного объема производная $(\partial \mu_{0i, \kappa} / \partial P) = V_{0i, \kappa}$ невелика (около 10^{-2} л/моль), и поэтому влиянием давления на величину химического потенциала иногда можно пренебречь, считая $\mu_{0i, \kappa}$ функцией только одной температуры.

Сказанное подтвердим расчетом для $P = 2$ атм и $T = 300$ К, когда $\ln a_i \approx 0,0001$. В соответствии с уравнением (8.5.4) разница $\Delta \mu$ между величиной химического потенциала $\mu_i(p = 2 \text{ атм})$ и величиной стандартного химического потенциала $\mu_i^\circ(p^\circ = 1 \text{ атм})$ равна:

$$\begin{aligned} \Delta \mu &= \mu_i(p = 2 \text{ атм}) - \mu_i^\circ(p^\circ = 1 \text{ атм}) = RT \ln a_i \approx \\ &\approx (8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})) \cdot (300 \text{ К}) \cdot 0,0001 \approx 0,2 \text{ Дж/моль}. \end{aligned}$$

Чем ниже температура, тем меньше проявляется влияние давления на величину μ_i конденсированного вещества.

Для сравнения проведем аналогичный расчет для идеального газа. Пусть $T = 300$ К, $P = 2$ атм. Тогда по уравнению Менделеева – Клапейрона $V_{0i} = RT/P = 12,3$ л/моль. Следовательно, величина производной $(\partial \mu_{0i} / \partial P) = V_{0i}$ для идеального газа примерно в 1000 раз больше, чем для конденсированных веществ. Это вызовет существенное изменение в величине химического потенциала газа при переходе от стандартного давления к давлению, равному 2 атм: в соответствии с выражением (8.3.6) для идеального газа

$$\begin{aligned} \Delta\mu &= \mu_i(p = 2 \text{ атм}) - \mu_i^\circ(p^\circ = 1 \text{ атм}) = RT \ln p_i = \\ &= (8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})) \cdot (300 \text{ К}) \cdot \ln 2 \approx 1700 \text{ Дж}/\text{моль}. \end{aligned}$$

Результат превышает полученный для конденсированных веществ в 10^4 раз! Обратим также внимание на то, что под знаком логарифма стоит не само давление, равное 2 атм, а отвлеченное число 2 (см. тему 8.3).

Таким образом, при небольших давлениях для конденсированного вещества можно считать, что $a_i = 1$ не только в стандартном состоянии, но и в любом другом (т. е. при любом другом давлении $p \neq 1$ атм). Поэтому для жидких и твердых веществ при $T = \text{const}$ справедливо приближенное равенство

$$\mu_{i, \text{к}} \approx \mu_{i, \text{к}}^\circ \approx \text{const}. \quad (8.5.7)$$

Если, однако, давление составляет десятки и сотни атмосфер, необходимо учитывать зависимость $a_{i, \text{к}}$ и $\mu_{i, \text{к}}$ от давления.

Например, при диссоциации оксида серебра по реакции



давление кислорода при температуре 757 К достигает 323 атм. Молярный объем Ag_2O равен 0,0324 л/моль. По уравнению (8.5.6)

$$\begin{aligned} \ln a(\text{Ag}_2\text{O}) &= \frac{V_0(\text{Ag}_2\text{O}) \cdot (P - 1)}{RT} = \\ &= \frac{0,0324 \text{ л}/\text{моль} \cdot 322 \text{ атм}}{0,082 \text{ л} \cdot \text{атм}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 757 \text{ К}} = 0,168. \end{aligned}$$

Отсюда $a(\text{Ag}_2\text{O}) = 1,183$, что заметно отличается от единицы.

ЛЕКЦИЯ 22

Тема 8.6. Химический потенциал и активность компонента идеального и реального жидких растворов. Сводка выражений для химического потенциала и активности различных веществ

Если раствор образован двумя неограниченно растворимыми друг в друге жидкостями, очень близкими по своим свойствам, то силы взаимодействия между частицами в растворе практически не

отличаются от таковых в чистых жидкостях. При смешении таких жидкостей не наблюдаются ни тепловые, ни объемные эффекты. Кроме того, давление насыщенного пара i -го компонента такого раствора подчиняется закону Рауля:

$$p_i = p_{0i} x_i \quad (T = \text{const}), \quad (8.6.1)$$

где p_{0i} – давление насыщенного пара над чистым i -м компонентом при данной температуре; x_i – молярная доля i -го компонента в растворе.

Такие растворы называются *идеальными*. Их могут образовывать соединения изотопов одних и тех же элементов, органические соединения одного гомологического ряда, расплавы солей редкоземельных элементов и т. п.

Если идеальные растворы составлены из очень летучих веществ и исследуются при достаточно высоких температурах, то давление насыщенного пара над ними может быть выше 1 атм. В этом случае свойства насыщенного пара могут существенно отличаться от идеальности, поэтому закон Рауля для таких идеальных жидких растворов запишется в терминах летучести:

$$f_i = f_{0i} x_i \quad (T = \text{const}), \quad (8.6.2)$$

где f_i – летучесть i -го компонента в растворе при данном давлении его насыщенного пара p_i и температуре T ; f_{0i} – летучесть чистого компонента при этой же температуре.

Зависимость химического потенциала $\mu_{i, \text{ж}}$ компонента идеального жидкого раствора от состава раствора имеет вид

$$\mu_{i, \text{ж}}(T, p, x_i) = \mu_{i, \text{ж}}^{\circ}(T, p) + RT \ln x_i. \quad (8.6.3)$$

Здесь $\mu_{i, \text{ж}}^{\circ}(T, p)$ – стандартный химический потенциал, т. е. химический потенциал чистой i -й жидкости ($x_i = 1$) при заданных P и T . Учитывая незначительную зависимость величины μ_i чистой жидкости от давления (см. предыдущую лекцию), можно приближенно считать (особенно при небольших P и T), что стандартный химический потенциал компонента идеального жидкого раствора зависит только от температуры: $\mu_{i, \text{ж}}^{\circ} \approx \mu_{i, \text{ж}}^{\circ}(T)$. Если $T = \text{const}$, то $\mu_{i, \text{ж}}^{\circ} \approx \text{const}$.

Чаще всего за стандартное состояние компонента идеального жидкого раствора принимают состояние чистой жидкости при той

же температуре T , что и исследуемый раствор, и при стандартном давлении $p^\circ = 1$ атм. Тогда $\mu_{i, ж}^\circ = \mu_{i, ж}^\circ(T, p^\circ = 1 \text{ атм})$.

Если в (8.6.3) вместо молярной доли компонента подставить ее выражение через давление или летучесть из закона Рауля (8.6.1) и (8.6.2), то получим следующие уравнения для химического потенциала компонента идеального жидкого раствора:

$$\mu_{i, ж}(T, p, x_i) = \mu_{i, ж}^\circ(T, p_i^\circ = 1 \text{ атм}) + RT \ln \frac{p_i}{p_{0i}}, \quad (8.6.4)$$

$$\mu_{i, ж}(T, p, x_i) = \mu_{i, ж}^\circ(T, p_i^\circ = 1 \text{ атм}) + RT \ln \frac{f_i}{f_{0i}}. \quad (8.6.5)$$

По форме уравнения (8.6.4) и (8.6.5) аналогичны выражениям (8.3.5) и (8.4.1) для идеального и реального газов. Однако в случае газов под знаком логарифма стоит отношение давления (или летучести) газа к стандартному давлению $p^\circ = 1$ атм (или стандартной летучести $f^\circ = 1$ атм), а для компонентов раствора отсчет химического потенциала идет от давления насыщенного пара p_{0i} этого компонента в свободном состоянии (или от его летучести f_{0i} при давлении насыщенного пара в свободном состоянии).

Образование реальных жидких растворов сопровождается тепловыми и объемными эффектами, они не подчиняются закону Рауля, поэтому для них $x_i \neq p_i / p_{0i}$ и $x_i \neq f_i / f_{0i}$. Однако выражению для химического потенциала компонента реального жидкого раствора можно придать такую же простую математическую форму (8.6.3), как и для компонента идеального раствора, если взамен молярной доли записать под знаком логарифма некую функцию молярной доли и назвать ее *активностью* a_i :

$$\mu_{i, ж}(T, p, x_i) = \mu_{i, ж}^\circ(T, p) + RT \ln a_i, \quad (8.6.6)$$

где $a_i \equiv p_i / p_{0i}$, если насыщенный пар над реальным раствором является идеальным газом; $a_i \equiv f_i / f_{0i}$, если свойства насыщенного пара отклоняются от идеальности.

Итак, в случае реальных растворов молярная доля компонентов заменяется активностью. Между активностью и молярной долей существует такое же соотношение, как между летучестью реального газа и его давлением:

$$a_i = \gamma_i x_i. \quad (8.6.7)$$

Коэффициент активности γ_i учитывает степень отклонения от идеальности и является сложной функцией температуры, давления и состава раствора. Поэтому и $a_i = a_i(T, p, x_i)$.

Если все компоненты реального раствора при заданных T и P в свободном состоянии являются жидкостями, т. е. выступают в растворе как равноправные вещества, то за стандартное состояние чистого жидкого компонента в этом случае обычно принимают состояние чистой жидкости при данной температуре, когда для нее $x_i = 1$, $\gamma_i = 1$ и $a_i = 1$. Такой выбор стандартного состояния иногда называют симметричным. При $a_i = 1$ $\mu_{i, ж} = \mu_{i, ж}^\circ$.

$\mu_{i, ж}^\circ$ – стандартный химический потенциал компонента реального раствора. Часто принимают, что $\mu_{i, ж}^\circ$ – это химический потенциал чистого жидкого вещества, находящегося при данной температуре T и стандартном давлении $p^\circ = 1$ атм. Можно сказать и так: $\mu_{i, ж}^\circ$ – химический потенциал вещества при активности, равной единице. Его величина так же, как и величина стандартного химического потенциала компонента идеального раствора по уравнению (8.6.3), практически не зависит от давления: $\mu_{i, ж}^\circ \approx \mu_{i, ж}^\circ(T)$.

Заметим, что уравнения (8.6.3), (8.6.6) и (8.6.7) можно применять и для твердых растворов – идеальных или реальных.

В тех реальных растворах, где растворенное вещество в свободном состоянии является твердым, химический потенциал компонента также определяется уравнением (8.6.6). Однако в таких жидких растворах компоненты неравноправны, их делят на растворитель и растворенное вещество. В этом случае используется несимметричный выбор стандартного состояния.

Для растворителя в качестве стандартного состояния выбирается состояние чистой жидкости при данной температуре, когда $x_i = 1$, $\gamma_i = 1$ и $a_i = 1$.

Для растворенного вещества такой выбор неудобен, так как твердое вещество ограничено растворяется в жидкости (до получения насыщенного раствора). Невозможно получить раствор, в котором молярная доля x_i (раств. в-во) растворенного вещества приближалась бы к единице. Поэтому в качестве стандартного состояния для твердого растворенного вещества выбирают его состояние в *гипотетическом* (в реальности – несуществующем) растворе со свойствами идеального раствора, в котором x_i (раств. в-во) = 1.

Если реальный раствор является очень разбавленным, то он по отношению к растворителю ведет себя как идеальный, т. е. *растворитель подчиняется закону Рауля в области предельно разбавленных растворов*. Поэтому в области разбавленных растворов для растворителя справедливы соотношения (8.6.3)–(8.6.5).

Выбор стандартного состояния для компонентов реального раствора вообще произволен и часто определяется не только термодинамическими соображениями, но и соображениями удобства расчетов. Для некоторых случаев пользуются стандартным состоянием раствора при заданной концентрации (молярной, моляльной или др.), например при $C_i = 1$ моль/л.

В заключение запишем основные результаты, полученные нами в разделе 8 для активностей и химических потенциалов веществ.

Идеальные газы:

$$a_i \equiv p_i; \mu_i(T, p) = \mu_i^\circ(T, p_i^\circ = 1 \text{ атм}) + RT \ln p_i.$$

$$x_i = \frac{p_i}{P_{\text{общ}}}; \mu_i(T, p) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i.$$

Реальные газы:

$$a_i \equiv f_i; \mu_i(T, p) = \mu_i^\circ(T, p_i^\circ = 1 \text{ атм}) + RT \ln f_i.$$

Чистые конденсированные (жидкие или твердые) вещества:

$a_{i, \kappa} = 1$, T – любая, $p^\circ = 1$ атм или любое другое (не слишком большое) давление; $\mu_{i, \kappa}(T) = \mu_{i, \kappa}^\circ(T)$.

$$\ln a_i = \frac{V_{0i, \kappa}(p - 1)}{RT}, \quad T \text{ – любая, давление – сотни атмосфер;}$$

$$\mu_{i, \kappa}(T, p) = \mu_{i, \kappa}^\circ(T, p^\circ = 1 \text{ атм}) + RT \ln a_i.$$

Идеальные жидкие и твердые растворы:

$$a_i = x_i, \quad x_i = \frac{p_i}{p_{0i}}, \quad \text{или} \quad x_i = \frac{f_i}{f_{0i}};$$

$$\mu_{i, \text{ж}}(T, p, x_i) = \mu_{i, \text{ж}}^\circ(T, p) + RT \ln x_i.$$

Реальные жидкие и твердые растворы:

$$a_i = \gamma_i x_i; \mu_{i, \text{ж}}(T, p, x_i) = \mu_{i, \text{ж}}^\circ(T, p) + RT \ln a_i.$$

Предельно разбавленные реальные жидкие растворы:

$$\text{Растворитель: } a_i = x_i, \quad x_i = \frac{p_i}{p_{0i}}, \quad \text{или} \quad x_i = \frac{f_i}{f_{0i}};$$

$$\mu_{i, ж}(T, p, x_i) = \mu_{i, ж}^{\circ}(T, p) + RT \ln x_i.$$

Растворенное вещество: $a_i = \gamma_i x_i$;

$$\mu_{i, ж}(T, P, x_i) = \mu_{i, ж}^{\circ}(T, p) + RT \ln a_i.$$

Все приведенные выше выражения для химического потенциала можно обобщить и записать в единой математической форме:

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i. \quad (8.6.8)$$

Здесь μ_i° – стандартный химический потенциал вещества при заданной температуре (T – любая) и $a_i = 1$. При этом:

$a_i \equiv p_i$ – для идеальных газов;

$a_i \equiv f_i$ – для реальных газов;

$a_i = x_i$ – для компонентов идеальных растворов;

$a_i = \gamma_i x_i$ – для компонентов реальных растворов.

В последующих лекциях мы увидим, что химический потенциал является термодинамической характеристикой, которая позволяет дать строгое и стройное описание равновесий химических реакций и заранее предсказать поведение сложных химических систем в различных условиях их существования.

Применяя полученные в данном разделе соотношения, очень важно помнить о тех параметрах, которые влияют или не влияют на величину *стандартного химического потенциала*. Это связано с тем, что основные свойства константы химического равновесия, выраженной через давление, летучесть, активность или молярную долю вещества, определяются свойствами именно стандартного химического потенциала.

Чтобы проверить себя – насколько вы усвоили материал трех последних лекций (раздел 8), полезно поработать над следующими вопросами:

1. Запишите выражение для полного дифференциала энергии Гиббса гомогенной двухкомпонентной системы, в которой не производится полезная работа. Поясните смысл каждой составляющей этого выражения.

2. Гомогенная двухкомпонентная система, содержащая по 5 молей вещества А и вещества В, находится при постоянных давлении и температуре. Из системы вывели 1 моль вещества А и ввели в нее 1 моль вещества В. Изменится ли при этом величина химического потенциала компонента А?

3. Гомогенная двухкомпонентная система, содержащая n_A молей вещества А и n_B молей вещества В, находится при $P, T = \text{const}$. Количества обоих компонентов системы увеличили в 2 раза. Что можно сказать о значениях химического потенциала компонента А до и после увеличения массы системы?

4. В систему, представленную в задании 3, при $P, T = \text{const}$ добавили бесконечно малое количество вещества В. Изменится ли при этом величина энергии Гиббса системы? Если изменится, то запишите термодинамическое выражение для соответствующего изменения величины G .

5. С помощью выражения $G = \sum \mu_i n_i$ подтвердите, что энергия Гиббса является экстенсивной величиной.

6. Увеличивается или уменьшается величина энергии Гиббса системы (вещества) при повышении давления и при неизменности всех других переменных системы? Ответ обоснуйте соответствующим уравнением.

7. Как следует изменить температуру вещества, чтобы при постоянном давлении величина энергии Гиббса увеличилась? Ответ обоснуйте соответствующим уравнением.

8. Что означает тот факт, что химический потенциал вещества является интенсивным свойством? Приведите еще два примера интенсивных свойств.

9. В каком состоянии – жидком или газообразном – одно и то же вещество испытывает более сильное влияние давления на его химический потенциал? Почему?

10. 1 моль жидкой воды и 1 моль водяного пара изобарически нагрели на 10°C . В каком случае химический потенциал вещества уменьшится сильнее?

11. Запишите выражение для химического потенциала идеального газа через его давление и назовите все величины, входящие в это выражение. Объясните их физический смысл и укажите их размерности.

12. Что называется стандартным химическим потенциалом идеального газа? Какие параметры влияют, а какие – не влияют на его величину?

13. Имеется ли в выражении $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i$ для химического потенциала компонента идеальной газовой смеси параметр, который

8. Многокомпонентные гомогенные системы. Энергия Гиббса

отражает вклад в величину μ_i взаимодействия i -го компонента с другими газами? Поясните ответ.

14. Как зависит величина химического потенциала идеального газа от его молярной доли в смеси? Какая тенденция усиливается при повышении молярной доли данного газа в системе?

15. Запишите выражение для химического потенциала реального газа, назовите все величины, входящие в это выражение. Объясните их физический смысл и укажите их размерности.

16. Дайте определение активности идеального и реального газов. Запишите соотношения между активностью и давлением идеального и реального газов. Имеет ли активность размерность? Подтвердите ответ соответствующими формулами.

17. Как изменяется величина коэффициента активности реального газа по мере уменьшения его давления при $T = \text{const}$?

18. Покажите термодинамически, что активность индивидуального конденсированного вещества при стандартном давлении и любой температуре равна единице.

19. Запишите единую математическую форму выражения для химического потенциала компонента гомогенной системы, поясните смысл стандартного химического потенциала и активности для систем разной природы.



ПРИМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ И ФУНКЦИИ ΔG ДЛЯ ПРЕДСКАЗАНИЯ И ОПИСАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ И НАПРАВЛЕННОСТИ ОБРАТИМОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

ЛЕКЦИЯ 23

В разделе 9 мы

1) выведем строгие термодинамические критерии химического равновесия и направленности обратимой химической реакции;

2) получим уравнение изотермы химической реакции для идеальной газовой смеси и рассмотрим физический смысл функций ΔG и ΔG° ;

3) получим выражение для термодинамической константы равновесия K_a и рассмотрим ее основные свойства;

4) увидим, как с помощью уравнения изотермы химической реакции можно предсказать направленность химической реакции при постоянных давлении и температуре и заданном первоначальном составе реакционной смеси.

Все эти вопросы, имеющие самое непосредственное отношение к химическому равновесию, представляют особый практический интерес для инженеров-химиков-технологов, поскольку являются научной основой для предсказания и расчета условий проведения технологических процессов и управления ими.

Тема 9.1. Термодинамические критерии химического равновесия и направленности обратимой химической реакции

Пусть при $P, T = \text{const}$ протекает обратимая реакция (7.1.6).

Реакция может быть гомогенной (протекать в одной фазе – жидкой или газообразной) или гетерогенной, когда участники

реакции находятся в разных фазах. Для каждой фазы справедливо соотношение (8.1.7): $dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$. Для простоты дальнейших рас-

суждений и выводов допустим, что фаз только две, тогда суммарное изменение энергии Гиббса dG в реакционной системе равно

$$dG = dG^{(1)} + dG^{(2)},$$

или

$$dG = \sum \mu_j^{(1)} dn_j^{(1)} + \sum \mu_r^{(2)} dn_r^{(2)}. \quad (9.1.1)$$

В выражении (9.1.1) верхние индексы обозначают фазы; нижние индексы « j » и « r » обозначают компоненты, находящиеся соответственно в фазе (1) и фазе (2).

Величина dn – это изменение числа молей веществ в результате протекания реакции. Эти изменения не являются произвольными, для всех реагентов они связаны стехиометрией реакции. Для реакции (7.1.6) связь между dn_i и стехиометрическими коэффициентами ν_i запишется следующим образом:

$$\frac{dn_A}{\nu_A} = \frac{dn_B}{\nu_B} = \frac{dn_C}{\nu_C} = \frac{dn_D}{\nu_D} = \frac{dn_i}{\nu_i} = d\xi. \quad (9.1.2)$$

В уравнении (9.1.2) символ « ξ » (греческая буква «кси») обозначает *химическую переменную*, или *число пробегов реакции*. В интегральной форме

$$\xi = \frac{\Delta n_i}{\nu_i}. \quad (9.1.3)$$

Если $\Delta n_i = \nu_i$, то $\xi = 1$. В этом случае говорят об *одном пробеге* реакции. Равенство $\xi = 1$ соответствует тому, что химическое превращение претерпели количества веществ (в молях), равные их стехиометрическим коэффициентам. По своему смыслу химическая переменная всегда положительная величина, за исключением самого начала реакции, когда $\xi = 0$.

Поскольку закон стехиометрии справедлив для любого химического превращения независимо от того, в каких фазах находятся взаимодействующие вещества, выражение (9.1.2) для $d\xi$ носит общий характер и в нем отсутствуют верхние индексы – символы фаз. Для исходных веществ $dn_i < 0$ и $\nu_i < 0$, для продуктов реакции $dn_i > 0$ и $\nu_i > 0$. Размерности dn_i и ν_i – моль.

Выразим изменение энергии Гиббса в уравнении (9.1.1) через химическую переменную:

$$dG = \sum \mu_j^{(1)} \nu_j^{(1)} d\xi + \sum \mu_r^{(2)} \nu_r^{(2)} d\xi = d\xi \left(\sum \mu_j^{(1)} \nu_j^{(1)} + \sum \mu_r^{(2)} \nu_r^{(2)} \right).$$

Из последнего соотношения видно, что разделение по фазам химических потенциалов веществ, находящихся в разных фазах, не является принципиальным при записи выражения для dG . Поэтому далее объединим их в одну сумму:

$$dG = d\xi \sum \nu_i \mu_i. \quad (9.1.4)$$

Следующий этап – интегрирование уравнения (9.1.4). Проведем интегрирование при условии *постоянства значений химических потенциалов всех участников реакции в процессе их химического взаимодействия*. Этот принципиальный для всех последующих рассуждений момент требует специального обсуждения.

Химический потенциал, как мы знаем, – это интенсивное свойство системы, т. е. его величина зависит от ее состава. Поэтому *необходимо провести реакцию таким образом, чтобы, несмотря на взаимодействие компонентов, первоначальный состав реакционной смеси не изменился*.

На первый взгляд может показаться, что условие неизменности состава реакционной системы на всем протяжении реакции является недостижимым условием, полностью противоречащим нашим представлениям о взаимодействии веществ. На самом деле это не так. Действительно, представим себе, что для проведения реакции в реакционный сосуд ввели очень большие (строго говоря, бесконечно большие) количества веществ А, В, С и D. Пусть далее при $P, T = \text{const}$ прореагировали и образовались количества веществ Δn_i , равные их стехиометрическим коэффициентам ν_i : $\Delta n_i = \nu_i$. В этом случае говорят, что глубина протекания реакции, или химическая переменная ξ , равна единице. *Реакция прошла полностью в соответствии со своим стехиометрическим уравнением, т. е. на один пробег*.

Изменится ли первоначально заданный состав реакционной смеси к моменту, когда $\xi = 1$? Очевидно, нет, так как при очень большой массе смеси расход исходных веществ и приход продуктов практически не изменят количества молей компонентов. Проще всего это показать на примере простой обратимой реакции

$A \rightleftharpoons B$. Допустим, было взято $2 \cdot 10^5$ молей вещества А и 10^5 молей вещества В. Первоначальный состав реакционной смеси в молярных долях:

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{2 \cdot 10^5}{3 \cdot 10^5} = 0,6667,$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{10^5}{3 \cdot 10^5} = 0,3333.$$

В результате протекания реакции на один пробег $\Delta n_A = -\Delta n_B = -1$ моль, так как $\nu_A = -1$ моль, $\nu_B = 1$ моль. $n_A = (2 \cdot 10^5 - 1)$ моль, $n_B = (10^5 + 1)$ моль, $n_A + n_B = 3 \cdot 10^5$ моль. Состав реакционной смеси при полном протекании реакции:

$$x_A = \frac{2 \cdot 10^5 - 1}{3 \cdot 10^5} \approx 0,6667, \quad x_B = \frac{10^5 + 1}{3 \cdot 10^5} \approx 0,3333.$$

Таким образом, при достаточно большой массе реакционной смеси ее состав практически не изменяется на всем протяжении реакции – от начала и до заданного нами конца, когда $\Delta n_i = \nu_i$.

Разумеется, реальные химические реакции протекают с изменением состава реакционной смеси, поэтому все сказанное выше относится к неким гипотетическим условиям проведения процесса. Однако эти условия, принятые по необходимости, не являются абсурдными, или принципиально неосуществимыми. Они вполне укладываются в известные нам закономерности химических превращений, и нам легко мысленно представить, как нужно осуществить процесс, чтобы сохранить постоянными заданный состав и значения химических потенциалов. Как мы увидим ниже, такая гипотетическая термодинамическая модель описания химических взаимодействий дает прекрасные результаты применительно к реальным химическим реакциям.

Итак, интегрируем выражение (9.1.4) при условии, что $\mu_i = \text{const}$ на всем протяжении реакции. Пределы интегрирования: для ξ – от 0 до 1, для G – от $G_{\text{исх}}$ до $G_{\text{прод}}$:

$$\int_{G_{\text{исх}}}^{G_{\text{прод}}} dG = \sum \nu_i \mu_i \int_0^1 d\xi,$$

откуда

$$\Delta G_T = \sum \nu_i \mu_i. \quad (9.1.5)$$

Далее полезно вспомнить, что такое термодинамический процесс. Это изменение численного значения хотя бы одного из параметров состояния системы. В нашем случае начальное и конечное состояния реакционной смеси не различаются между собой ни температурой, ни давлением, ни составом. Единственное, что позволяет нам говорить об изменении состояния системы и приписывать этому изменению соответствующую величину ΔG_T , – это химическое превращение веществ, или *изменение числа молей* участников реакции:

$$\Delta n_i(\nu_i) \rightarrow \Delta G_T(P, T, \text{состав} = \text{const}). \quad (9.1.6)$$

Величину ΔG_T в (9.1.5) и (9.1.6) называют изменением энергии Гиббса химической реакции, или просто *энергией Гиббса химической реакции*. Ее далеко не простой физический смысл и свойства подробно рассмотрим в лекции 24. Теперь же выясним, что дает применение уравнения (9.1.5) для термодинамического описания обратимой химической реакции.

Формула (9.1.5) выражает соотношение между величиной ΔG и химическими потенциалами μ_i всех участников реакции; в развернутом виде для стехиометрического уравнения реакции (7.1.6) оно запишется следующим образом:

$$\Delta G_T = \nu_C \mu_C + \nu_D \mu_D - \nu_A \mu_A - \nu_B \mu_B. \quad (9.1.7)$$

Как обычно, в уравнениях, подобных (9.1.7), т. е. содержащих алгебраическую сумму термодинамических свойств реагирующих веществ, стехиометрические коэффициенты для продуктов реакции записываются со знаком «+», для исходных реагентов – со знаком «-».

Соотношения (9.1.5) и (9.1.7) позволяют по-новому сформулировать критерии равновесия и направленности обратимой химической реакции, положив в основу формулировки уже не характеристику всего процесса в целом (ΔG), а свойства отдельных взаимодействующих веществ (μ_i). Это будет шагом вперед на пути более детального термодинамического рассмотрения химического равновесия.

В состоянии равновесия при $P, T = \text{const}$ в соответствии с критерием (7.2.1) $\Delta G = 0$ и

$$\sum v_i \mu_i = 0, \quad (9.1.8)$$

это значит, что сумма химических потенциалов продуктов реакции С и D с учетом их стехиометрии равна сумме химических потенциалов исходных веществ А и В, также с учетом их стехиометрии:

$$v_C \mu_C + v_D \mu_D = v_A \mu_A + v_B \mu_B.$$

Если $\Delta G < 0$, то

$$\sum v_i \mu_i < 0, \quad (9.1.9)$$

и сумма химических потенциалов продуктов С и D меньше соответствующей суммы для исходных веществ А и В:

$$v_C \mu_C + v_D \mu_D < v_A \mu_A + v_B \mu_B.$$

В этом случае реакция имеет тенденцию протекать самопроизвольно в сторону образования продуктов.

Напротив, при $\Delta G > 0$

$$\sum v_i \mu_i > 0, \quad (9.1.10)$$

или, в развернутом виде, при

$$v_C \mu_C + v_D \mu_D > v_A \mu_A + v_B \mu_B$$

наблюдается тенденция к самопроизвольному превращению продуктов реакции в исходные вещества.

Очевидно, что *естественным*, или *самопроизвольным*, *направлением* любых химических превращений является направление к *минимуму* химических потенциалов.

Все вещества в природе стремятся понизить свой химический потенциал, который является мерой взаимодействия данного вещества с его химическим окружением. Вещества, безразличные друг другу в химическом отношении, стремятся просто уйти в ту область пространства, где их мало, т. е. рассеяться, уменьшить свою концентрацию. Таким образом, как мы уже отмечали в лекции 21, понижается их химический потенциал (и возникает принципиально неразрешимая проблема получения *абсолютно чистых веществ* – термодинамика объясняет, что это невозможно из-за естественного стремления частиц примесей туда, где их нет).

Если же вещества способны к химическому взаимодействию, то они понизят свои химические потенциалы другим путем. В реакционной системе способом уменьшения химического потенциала является «гибель» вещества в результате его химического пре-

вращения в другие соединения с меньшим химическим потенциалом. При этом, с точки зрения термодинамики, совершенно неприципиально, какие вещества исчезают, – исходные или продукты. Подход реакционной смеси к минимально возможным при данных условиях значениям химических потенциалов может осуществляться как со стороны исходных веществ – в соответствии с уравнением (9.1.9), так и со стороны продуктов реакции – согласно выражению (9.1.10). И в том, и в другом случае система проявляет тенденцию к достижению равновесного состояния, в котором, по уравнению (9.1.8), $\sum v_i \mu_i = 0$.

Разумеется, для технолога, заинтересованного в максимально возможном выходе продукта, важен первый из двух путей подхода реакционной системы к равновесию.

Большинство реакций не доходят до конца, так, чтобы в состоянии равновесия наблюдалось полное исчезновение одних веществ и образование других. Однако содержание исходных реагентов в реакционной смеси по сравнению с содержанием продуктов может быть ничтожно мало, и тогда считают, что *реакция завершена с химической точки зрения* (случай кинетически необратимых химических реакций). Но зачастую содержание продуктов и исходных веществ в состоянии равновесия сопоставимо либо, с практической точки зрения, ситуация еще хуже – продуктов меньше, чем исходных веществ. Поэтому технолог должен организовывать процесс таким образом, чтобы неравенство (9.1.9) было как можно более сильным – именно тогда на пути естественного стремления исходной реакционной смеси к состоянию равновесия можно надеяться на максимально возможный при данных условиях выход продукта.

В связи с тем, что соотношения (9.1.8), (9.1.9) и (9.1.10) имеют фундаментальный характер, сформулированные выше идеи являются совершенно общими и относятся к любым реакциям – гомогенным, гетерогенным, протекающим с участием реальных или идеальных газов, в идеальном или реальном растворе и т. д.

Как получить максимальный выход продукта с учетом всех факторов, влияющих на равновесие? Только термодинамика может дать исчерпывающий ответ на этот вопрос, предсказать на основе функции ΔG и химических потенциалов тенденцию развития процесса в любых условиях его проведения. Только термодинамика может заранее подсказать технологу, какие пути развития реакции

необходимо исключить из рассмотрения, и тем самым поможет ему сэкономить и время, и средства на бесплодные попытки осуществить те процессы, которые в принципе невозможны. Вот почему так важно приобрести практические навыки грамотного, осмысленного применения функции ΔG и химических потенциалов веществ μ_i для предсказания химических равновесий и направленности технологических процессов.

Учитывая большое практическое значение сказанного выше, при дальнейшем рассмотрении и применении уже известной нам по курсу «Теоретические основы химии» функции ΔG мы должны подняться на более высокий уровень. Что это значит? Необходимо рассмотреть в совокупности и усвоить следующие вопросы:

1. Концепция химического потенциала компонента реагирующей смеси. Стандартный химический потенциал. Активность вещества.

2. Физический смысл и размерность ΔG_T и ΔG_T° химической реакции.

3. Вывод уравнения изотермы химической реакции.

4. Вывод выражения для термодинамической константы равновесия химической реакции; свойства термодинамической константы химического равновесия.

5. Физический смысл и размерности величин, входящих в уравнение изотермы химической реакции и в уравнение $\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_P$.

6. Применение уравнения изотермы химической реакции для предсказания химического равновесия и термодинамической возможности протекания реакции в заданном направлении. Термодинамическая возможность протекания реакции и ее практическая реализация (взаимосвязь термодинамики и химической кинетики).

Все перечисленные выше вопросы будут рассмотрены на примере гомогенной газовой реакции, протекающей между идеальными газами при постоянных P и T . Как мы увидим впоследствии, полученные для такой простейшей реакции принципиальные выводы и термодинамические соотношения будут целиком применимы к более сложным химическим процессам, в которых:

- взаимодействующие вещества являются реальными газами;
- взаимодействие веществ протекает в растворе;
- взаимодействуют твердые, жидкие и газообразные вещества (идеальные или реальные газы), т. е. процесс является гетерогенным.

ЛЕКЦИЯ 24

Тема 9.2. Физический смысл и размерность ΔG и ΔG° химической реакции

Для того чтобы усвоить смысл таких важных понятий, как ΔG и ΔG° реакции, необходимо помнить о том, как было получено фундаментальное соотношение (9.1.5): $\Delta G = \sum v_i \mu_i$.

Мы рассматривали обратимую химическую реакцию, протекающую при P , $T = \text{const}$ в соответствии со стехиометрическим уравнением (7.1.6). Первоначально заданному составу реакционной смеси веществ А, В, С и D соответствовали значения их активностей a_A , a_B , a_C и a_D и химических потенциалов μ_A , μ_B , μ_C и μ_D . Необходимым требованием при выводе соотношения (9.1.5) являлось соблюдение постоянства состава и химических потенциалов веществ в процессе их химического взаимодействия, поэтому количества всех веществ были взяты бесконечно большими. При этом реакция прошла полностью в соответствии со своим стехиометрическим уравнением, т. е. на один пробег.

ΔG – это изменение энергии Гиббса, которое при постоянном давлении и данной температуре T соответствует взаимодействию стехиометрических количеств (v_i) реагентов и образованию стехиометрических количеств (v_i) продуктов реакции при активностях всех веществ (и исходных, и продуктов), заданных начальными условиями, и при таких больших массах всех веществ, что их изменение в результате реакции не сказывается на первоначально заданном составе реакционной смеси (активности, или концентрации, или парциальные давления всех веществ не изменяются в результате протекания реакции!).

Как видно из этого определения, величина ΔG химической реакции является некой абстрактной характеристикой некоего гипотетического процесса, но не реальной реакции, так как любая реакция протекает с изменением не только абсолютных количеств, но и соотношений числа молей реагирующих веществ. Впрочем, как мы могли убедиться (см. предыдущую лекцию), на практике к этим гипотетическим условиям проведения реакции можно подойти достаточно близко, если в реакционный сосуд достаточно большого объема ввести много (по массе) реагирующих веществ.

Как показывают расчеты, при содержании в исходной смеси от $\sim 10^5$ и более молей реагентов их взаимодействие на один пробег реакции практически не изменяет первоначально заданного состава смеси.

В общем случае состав реакционной смеси задается исходными активностями компонентов, в случае идеальных газовых смесей, для которых $a_i = p_i$, – исходными парциальными давлениями веществ.

Для любой такой идеальной газовой реакции (7.1.6), протекающей при постоянных температуре и давлении, можно задать, в принципе, какие угодно давления реагентов и продуктов. Например, $p_A = 0,3$ атм, $p_B = 0,3$ атм, $p_C = 0,1$ атм и $p_D = 0,2$ атм. Тем самым определяется и общее давление, в нашем случае равное 0,9 атм, а также первоначальный (он же и конечный!) состав смеси. Соответственно этому и как следствие сказанного для любой отдельной реакции для данной температуры T существует бесконечное множество значений $\Delta G = \sum \nu_i \mu_i$, каждое из которых определяется начальными условиями (начальным составом) проведения реакции, заданными наблюдателем. В последнем выражении эти начальные условия скрыты в химических потенциалах μ_i компонентов, зависящих от состава реакционной смеси по уравнению (8.6.8).

Среди бесчисленного множества начальных состояний реакционной смеси для каждой отдельной реакции существует единственное состояние, называемое стандартным. В химической термодинамике **стандартным состоянием системы** принято считать состояние с активностями всех составляющих веществ, равными единице, температура – любая.

Поскольку для идеальных газов $a_i = p_i$, то для нашей газовой реакции стандартным состоянием является состояние при единичных парциальных давлениях веществ: $p_i^\circ = 1$ атм, T – любая.

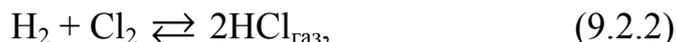
Если наблюдателем в качестве начальных условий проведения реакции выбрано стандартное состояние, то реакции будет соответствовать **стандартное изменение энергии Гиббса** ΔG° . По аналогии с (9.1.5) можно записать:

$$\Delta G^\circ = \sum \nu_i \mu_i^\circ, \quad T = \text{const.} \quad (9.2.1)$$

Здесь μ_i° – стандартный химический потенциал компонента реакционной смеси.

Величина ΔG° имеет следующий физический смысл: *это изменение энергии Гиббса в результате протекания реакции на один пробег при $P, T = \text{const}$ и таких состояниях реагентов и продуктов реакции, в которых их активности (или парциальные давления в случае идеальных газов) равны единице и остаются таковыми на всем протяжении реакции.*

Например, если имеет место реакция



в которой все газы – идеальные, то величина ΔG° соответствует протеканию этой реакции в следующих условиях: задана постоянная температура T , прореагировало по 1 молю H_2 и Cl_2 и образовалось 2 моля HCl .

Начальные парциальные давления всех веществ в реакционной смеси равнялись по 1 атм: $p_{\text{H}_2}^\circ = p_{\text{Cl}_2}^\circ = p_{\text{HCl}}^\circ = 1$ атм. В процессе взаимодействия реагентов их парциальные давления не изменились, так как массы всех участников реакции были взяты очень большими. Общее давление на всем протяжении реакции оставалось постоянным и равным 3 атм. Отметим, что очень распространенной ошибкой при интерпретации величины ΔG° является отнесение верхнего индекса « $^\circ$ » к $P_{\text{общ}} = 1$ атм. На самом деле этот индекс фиксирует не общее давление реакционной смеси, а стандартные парциальные давления каждого из участников реакции.

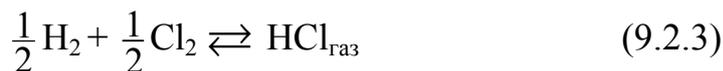
Поскольку на величину ΔG° наложены жесткие ограничения ($p_i^\circ = 1$ атм), то, в отличие от величины ΔG , *стандартное изменение энергии Гиббса химической реакции ΔG° при заданной температуре T зависит только от природы реагирующих веществ*, не зависит от давления (в общем случае – от активности) и при данной температуре для данной реакции есть величина постоянная.

Итак, для одной и той же реакции, протекающей при некоторых постоянных давлении и температуре, существует бесчисленное множество значений ΔG и одно-единственное значение ΔG° . При этом необходимо помнить, что ΔG и ΔG° являются в соответствии с (9.1.5) и (9.2.1) *экстенсивными свойствами системы* – зависят от количеств веществ, претерпевших химическое превращение. Поэтому прежде чем оперировать каким-либо численным значением ΔG или ΔG° , следует выяснить, какому пробегу реакции оно соответствует. Иначе не избежать недоразумений.

Например, для реакции (9.2.2) образования 2 молей HCl при стандартных условиях в соответствии с (9.2.1)

$$\Delta G^\circ = 2\mu^\circ(\text{HCl}) - \mu^\circ(\text{Cl}_2) - \mu^\circ(\text{H}_2),$$

а при образовании 1 моля HCl при *тех же начальных условиях* по уравнению



$$\Delta G^\circ = \mu^\circ(\text{HCl}) - \frac{1}{2}\mu^\circ(\text{Cl}_2) - \frac{1}{2}\mu^\circ(\text{H}_2),$$

т. е. в 2 раза меньше.

Из соотношений (9.1.5) и (9.2.1) вытекает размерность ΔG и ΔG° , подтверждающая их экстенсивность:

$$[\Delta G] = \left[\sum v_i \mu_i \right] = \text{моль} \cdot (\text{Дж/моль}) = \text{Дж}.$$

Поскольку величина ΔG° при данной температуре определяется только природой реагирующих веществ, ее используют для сопоставления реакционной способности различных химических систем. Остается договориться только о температуре, при которой удобно проводить это сопоставление. В качестве температуры сравнения принята стандартная температура, равная 298,15 К. Величина ΔG_{298}° для различных реакций является мерой сравнения термодинамической возможности их протекания при одних и тех же стандартных условиях ($T = 298,15 \text{ К}$; $p_i^\circ = 1 \text{ атм}$). Подробно этот вопрос рассмотрен в последующих лекциях.

Тема 9.3. Вывод уравнения изотермы химической реакции для идеальной газовой смеси

В выражениях $\Delta G = \sum v_i \mu_i$ и $\Delta G^\circ = \sum v_i \mu_i^\circ$ заключена вся термодинамика химического равновесия. Мы убедимся в этом, усвоив материал двух последующих тем – 9.3 и 9.4.

Пусть обратимая реакция (7.1.6) при $P, T = \text{const}$ протекает в газовой фазе, при этом все участники реакции являются идеальными газами. Для того чтобы учесть постоянство температуры, при которой идет реакция, будем в дальнейшем записывать символы для энергии Гиббса с нижним индексом «Т»: ΔG_T и ΔG_T° .

Выразим величину ΔG_T через парциальные давления p_i всех участников реакции, заданные начальными условиями ее проведения. Для этого раскроем равенство $\Delta G = \sum v_i \mu_i$ с учетом выражения (8.3.6) для химического потенциала идеального газа:

$$\Delta G_T = \sum v_i \mu_i^\circ + \sum v_i RT \ln p_i = \sum v_i \mu_i^\circ + RT \sum \ln p_i^{v_i}.$$

Первое слагаемое в правой части последнего уравнения равно ΔG_T° в соответствии с (9.2.1), во втором слагаемом сумму логарифмов заменим логарифмом произведения, тогда

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln \prod_i p_i^{v_i}. \quad (9.3.1)$$

Уравнение (9.3.1) называется *уравнением изотермы химической реакции* с участием идеальных газов. Оно показывает, как величина ΔG_T зависит от первоначально заданных давлений исходных и конечных веществ. Чтобы правильно записать произведение $\prod_i p_i^{v_i}$ для любой конкретной реакции, следует помнить, что $v_i > 0$ для продуктов и $v_i < 0$ для исходных веществ. Поэтому произведение парциальных давлений – это дробь, числитель которой содержит начальные давления продуктов, а знаменатель – начальные давления исходных веществ. Например, для реакций (7.1.6) и (9.2.2) соответственно получим:

$$\prod_i p_i^{v_i} = \frac{p_C^{v_C} p_D^{v_D}}{p_A^{v_A} p_B^{v_B}}, \quad \prod_i p_i^{v_i} = \frac{p_{\text{HCl}}^2}{p_{\text{H}_2} p_{\text{Cl}_2}}. \quad (9.3.2)$$

С учетом сказанного уравнение (9.3.1) полезно записать в развернутой форме:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln \left(\frac{\prod_i p_i^{v_i} \text{ прод}}{\prod_j p_j^{v_j} \text{ исх}} \right)_{\text{н. усл}}. \quad (9.3.3)$$

В формуле (9.3.3) индекс « i » введен для продуктов реакции, парциальные давления и стехиометрические коэффициенты исходных реагентов записаны в знаменателе дроби с индексом « j ». Нижний индекс «н. усл» у дроби подчеркивает, что парциальные

давления всех веществ соответствуют так называемым *начальным условиям проведения реакции*, т. е. это те давления, которые задаются экспериментатором *произвольно*.

Уравнения (9.3.1) и (9.3.3) следует рассматривать как сумму двух слагаемых: первое слагаемое – ΔG_T° отражает влияние на величину ΔG_T химической природы реагирующих веществ; второе слагаемое – концентрационная составляющая ΔG_T отражает вклад первоначально заданного состава реакционной смеси на величину энергии Гиббса. Этим вкладом целиком управляет экспериментатор, руководствуясь теми или иными соображениями, которые вытекают из существа решаемой им проблемы.

Тема 9.4. Термодинамическая константа равновесия гомогенной газовой реакции, протекающей с участием идеальных газов. Свойства термодинамической константы равновесия

Представим себе, что при проведении реакции (7.1.6) начальные давления всех веществ А, В, С и D были заданы такими, какими они должны быть в состоянии равновесия при данной температуре T : $(p_i)_{\text{нач}} = (p_i)_{\text{равн}}$. Разумеется, массы всех веществ должны быть взяты такими большими, чтобы протекание реакции на один пробег не изменило первоначальный состав реакционной смеси.

Поскольку начальные условия соответствуют равновесным условиям, то $\Delta G_T = 0$ и уравнение изотермы (9.3.3) переписывается следующим образом:

$$\Delta G_T^\circ + RT \ln \left(\frac{\prod_i p_i^{\nu_i} \text{ прод}}{\prod_j p_j^{\nu_j} \text{ исх}} \right)_{\text{равн}} = 0,$$

откуда

$$\ln \left(\frac{\prod_i p_i^{\nu_i} \text{ прод}}{\prod_j p_j^{\nu_j} \text{ исх}} \right)_{\text{равн}} = -\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}.$$

Поскольку по (9.2.1) $\Delta G^\circ = \sum v_i \mu_i^\circ$, то

$$\ln \left(\frac{\prod_i p_i^{v_i}_{\text{прод}}}{\prod_j p_j^{v_j}_{\text{исх}}} \right)_{\text{равн}} = - \frac{\sum v_i \mu_i^\circ}{RT}. \quad (9.4.1)$$

Уравнение (9.4.1) является фундаментальным уравнением в термодинамике химического равновесия. Оно дает *строгое термодинамическое выражение для константы химического равновесия K_p и определяет все свойства термодинамической константы равновесия.*

Проанализируем уравнение (9.4.1).

Правая часть уравнения – функция только температуры и природы реакции: при фиксированном стандартном давлении величина μ_i° зависит только от химической природы реагента и температуры. Поэтому и левая часть уравнения (9.4.1) обладает такими же свойствами – зависит от природы реакции и температуры и *не зависит от давления.* При $T = \text{const}$ выражение, стоящее под знаком логарифма, есть *величина постоянная.* По этой причине оно получило название *константы равновесия и обозначается символом K_p :*

$$K_p = \left(\frac{\prod_i p_i^{v_i}_{\text{прод}}}{\prod_j p_j^{v_j}_{\text{исх}}} \right)_{\text{равн}}. \quad (9.4.2)$$

Для стехиометрического уравнения обратимой реакции (7.1.6)

$$K_p = \left(\frac{p_C^{v_C} p_D^{v_D}}{p_A^{v_A} p_B^{v_B}} \right)_{\text{равн}}. \quad (9.4.3)$$

Эти выражения записываются по тем же правилам, что и аналогичные им дроби (9.3.2) и (9.3.3) в уравнении изотермы химической реакции, однако, в отличие от них, в выражении для K_p стоят *не начальные, а равновесные парциальные давления.*

Объединяя уравнения (9.4.1) и (9.4.2), можно получить:

$$\ln K_p = - \frac{\sum v_i \mu_i^\circ}{RT}. \quad (9.4.4)$$

Перечислим свойства K_p (они вытекают из уравнений (9.4.4) и (8.3.6)):

1. Величина K_p определяется только природой реакции и температурой.
2. При $T = \text{const}$ $K_p = \text{const}$.
3. Величина K_p не зависит от давления.
4. В основе вывода выражения для K_p лежит представление о химическом потенциале идеального газа и соответствующее ему уравнение (8.3.6):

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i.$$

Как мы видели в лекции 21 (тема 8.3), в этой формуле стоят не парциальные давления газов, а всего лишь их *численные* (безразмерные) значения:

$$p_i = \frac{p_i, \text{ атм}}{p_i^\circ = 1 \text{ атм}}.$$

Следовательно, те же «пустые» числа стоят и в выражении (9.4.1) для K_p , и поэтому K_p является безразмерной величиной.

5. Величина K_p зависит от того, на какой пробег записано уравнение химической реакции, т. е. в определенном смысле K_p является экстенсивным свойством системы. К сожалению, об этом часто забывают и приводят численное значение K_p без указания соответствующего ему стехиометрического уравнения. Это свойство K_p поясним на примере.

Из уравнения (9.4.1) видно, что для одной и той же реакции значение K_p изменится, если пропорционально изменить стехиометрические коэффициенты ν_i , т. е. изменить пробег реакции. Например, для стехиометрического уравнения (9.2.2) реакции образования 2 молей HCl

$$\ln K_{p(9.2.2)} = -\frac{2\mu_{\text{HCl}}^\circ - \mu_{\text{H}_2}^\circ - \mu_{\text{Cl}_2}^\circ}{RT},$$

а для стехиометрического уравнения (9.2.3) реакции образования 1 моля HCl

$$\ln K_{p(9.2.3)} = -\frac{\mu_{\text{HCl}}^\circ - \frac{1}{2}\mu_{\text{H}_2}^\circ - \frac{1}{2}\mu_{\text{Cl}_2}^\circ}{RT}.$$

Следовательно, $\ln K_P (9.2.2) = 2 \ln K_P (9.2.3)$, или $K_P (9.2.2) = (K_P (9.2.3))^2$. Реакция одна, а значения K_P – разные.

Сказанное выше имеет важное практическое значение: во избежание ошибок и недоразумений химик не должен оперировать с величинами K_P безотносительно к стехиометрическому уравнению реакции.

6. Зависимость безразмерной величины K_P от единиц измерения давления.

Термодинамический вывод выражения для K_P сделан на основе представления о стандартном состоянии идеального газа, в котором $p_i^\circ = 1$ атм. Поэтому фундаментальное выражение (9.4.1) подразумевает, что в нем численное значение K_P соответствует парциальным давлениям компонентов, *выраженным в атмосферах*.

Однако иногда удобнее выражать равновесные давления участников реакции в миллиметрах ртутного столба или в паскалях. Для перехода от одних единиц измерения давления к другим при вычислении K_P легко получить соответствующие выражения. Мы их выведем для общего случая – реакции со стехиометрическим уравнением (7.1.6).

Подставим в формулу (9.4.3) соотношение

$$p_i (\text{атм}) = \frac{p_i (\text{мм рт. ст.})}{760},$$

получим:

$$K_P (\text{атм}) = \frac{p_C^{v_C} (\text{мм рт. ст.}) p_D^{v_D} (\text{мм рт. ст.})}{p_A^{v_A} (\text{мм рт. ст.}) p_B^{v_B} (\text{мм рт. ст.})} \frac{1}{760^{v_C + v_D - v_A - v_B}},$$

или

$$K_P (\text{атм}) = \frac{K_P (\text{мм рт. ст.})}{760^{\Delta v}}. \quad (9.4.5)$$

В (9.4.5) $\Delta v = v_C + v_D - v_A - v_B$, это изменение числа молей газообразных веществ в результате протекания реакции на один пробег.

Поскольку $1 \text{ атм} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$, то аналогично (9.4.5) получаем:

$$K_P (\text{атм}) = \frac{K_P (\text{Па})}{(1,013 \cdot 10^5)^{\Delta v}}. \quad (9.4.6)$$

Стоящие при K_p в скобках единицы измерения давления указывают на то, что численное значение *безразмерной* константы равновесия зависит от выбранной размерности давления.

Вывод для химика из п. 6: недопустимо записывать величину K_p без указания того, в каких единицах измерены парциальные давления веществ – участников реакции. Во избежание путаницы в скобках у величины K_p следует записывать размерность давления, например: $K_p = 0,2$ (атм); $K_p = 2,5 \cdot 10^3$ (мм рт. ст.) и т. п. Значения K_p *совпадают* независимо от единиц измерения давления только в том случае, если реакция протекает без изменения числа молей газообразных веществ ($\Delta v = 0$).

После рассмотрения свойств константы равновесия K_p найдем уравнение связи между ней и характеристикой стандартного состояния реакционной смеси – величиной ΔG_T° . Для этого объединим уравнения (9.2.1) и (9.3.4) и получим одно из основных соотношений в термодинамике химического равновесия:

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p. \quad (9.4.7)$$

Иногда это уравнение называют уравнением изотермы химической реакции для стандартных условий ее проведения.

Уравнение (9.4.7) связывает между собой две важнейшие термодинамические характеристики реакции. При этом каждая из них соответствует совершенно разным состояниям реагирующей смеси: ΔG_T° – характеристика *стандартного состояния* реакционной системы, в котором парциальные давления веществ одинаковы и равны 1 атм; K_p – функция *равновесного состояния*, в котором парциальные давления компонентов не равны 1 атм, не равны между собой и не меняются во времени (пока реакция находится в состоянии равновесия). Разумеется, величины ΔG_T° и K_p в уравнении (9.4.7) определены для одной и той же температуры.

В соотношении (9.4.7) заключена некая парадоксальность термодинамической модели описания равновесия, но одновременно, и именно благодаря этой парадоксальности, оно имеет особое значение: дает химику-технологу возможность получить информацию о равновесии и равновесном составе реакционной смеси, не проводя трудоемких экспериментов по определению равновесных параметров реакции. Взамен этого можно воспользоваться справочными данными о стандартных характеристиках веществ

($\Delta H_{f,298}^{\circ}$, S_{298}° , $c_{p,298}^{\circ}$), чтобы рассчитать ΔG_T° и найти K_p . Зачастую такой метод исследования равновесия позволяет сэкономить и время, и значительные средства.

С другой стороны, для многих химических процессов в силу их специфики гораздо проще получить экспериментальные данные о равновесном составе смеси и K_p , чем определять теплоту образования, энтропию и теплоемкость реагентов. Иногда экспериментальное изучение равновесий является вообще единственно возможным способом получения информации о термодинамических свойствах соединений. Многие термодинамические характеристики индивидуальных веществ, процессов их испарения и сублимации и др., приведенные в справочной литературе, получены именно этим способом – путем исследования химических равновесий.

Важное замечание в связи с уравнением (9.4.7): оно справедливо только в том случае, если численное значение K_p соответствует давлению, выраженному в *атмосферах*.

Кроме того, поскольку величина K_p связана уравнением (9.4.7) с фундаментальным термодинамическим свойством реагирующей системы – ΔG_T° , K_p называют **термодинамической константой равновесия**. В самом общем случае термодинамическая константа равновесия обозначается символом K_a и для нее справедливо выражение

$$\Delta G_T^{\circ} = -RT \ln K_a. \quad (9.4.8)$$

Тема 9.5. Размерности величин, входящих в уравнения изотермы химической реакции

Недостаточное внимание к физическому смыслу и единицам измерения величин в фундаментальных уравнениях химической термодинамики зачастую приводит к искаженному представлению о важнейших термодинамических понятиях и затрудняет понимание явлений, описываемых с их помощью. Поэтому далее мы рассмотрим единицы измерения основных термодинамических характеристик, имеющих отношение к термодинамике химического равновесия, и убедимся, что интерпретация их физического смысла и их размерности должна проводиться в неразрывной взаимосвязи. Только такой подход будет способствовать глубокому пониманию материала, изложенного в разделе 9.

Вначале еще раз подчеркнем, что ΔG_T и ΔG_T° являются *экстенсивными свойствами* системы, зависящими от количества реагирующих веществ (т. е. от выбранного пробега реакции). В соотношениях (9.1.5) и (9.2.1) они связаны с интенсивными свойствами (химические потенциалы, Дж/моль) и экстенсивными (стехиометрические коэффициенты, моль). Как уже было отмечено (тема 9.2), ΔG_T и ΔG_T° имеют размерность Дж, что и должно быть для экстенсивного параметра реакции.

Далее перейдем к уравнениям изотермы химической реакции. Возьмем одно из равноценных уравнений, а именно (9.3.1):

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln \prod_i p_i^{v_i}.$$

Второе слагаемое в этом уравнении также должно иметь размерность Дж. Убедимся, что это так – проследим последовательность вывода данного уравнения (см. предыдущую тему). На определенном этапе вывода мы получили сумму $\sum v_i RT \ln p_i$, которая затем была преобразована в другую сумму, а именно $RT \sum \ln p_i^{v_i}$. После чего мы окончательно записали второе слагаемое в уравнении (9.3.1) в виде логарифма произведения $RT \ln \prod p_i^{v_i}$:

$$\sum_i v_i RT \ln p_i \longrightarrow RT \sum \ln p_i^{v_i} \longrightarrow RT \ln \prod_i p_i^{v_i}. \quad (9.5.1)$$

До сих пор мы ничего не говорили о трансформации единиц измерения некоторых величин в процессе перехода к конечному выражению – уравнению изотермы. На самом же деле здесь произошли принципиальные изменения в размерностях константы R и стехиометрических коэффициентов v_i .

Под знаком логарифма в (9.5.1) стоит, как мы уже знаем, *безразмерная* величина p_i , численно равная парциальному давлению газа, выраженному в атмосферах: $p_i = p_i, \text{ атм} / p_i^\circ = 1 \text{ атм}$. Но показатели степени при p_i также должны быть отвлеченными числами – ведь нельзя возвести p_i в степень, равную v_i молей вещества. Следовательно, при переходе от первой суммы ко второй в уравнении (9.5.1) стехиометрические коэффициенты должны были потерять свою размерность – моль. Это и произошло при умножении размерностей v_i и R в первой сумме:

$$[v_i R] = \text{моль} \cdot (\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})) = \text{Дж}/\text{К}.$$

Единица измерения количества вещества моль, стоявшая в знаменателе размерности R , сократилась с размерностью ν_i . Только теперь оказалось возможным уже безразмерные стехиометрические коэффициенты перенести под знак логарифма на место показателей степени при p_i . Константа R при этом получила размерность Дж/К (без моль!).

Окончательно размерность второго слагаемого в уравнении изотермы (9.3.1):

$$\left[RT \ln \prod_i p_i^{\nu_i} \right] = (\text{Дж/К}) \cdot \text{К} = \text{Дж}, \text{ что и должно быть.}$$

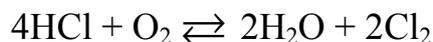
Уравнение (9.4.7) изотермы реакции при стандартных условиях $\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_P$ имеет то же происхождение (см. тему 9.4), что и другие формы уравнений изотермы, поэтому и здесь константа R измеряется не в привычных для нас Дж/(моль · К) ($R = 8,314$ Дж/(моль · К)), а в Дж/К. И только при такой «усеченной» размерности R мы приходим в уравнении (9.4.7) к правильным единицам измерения величины ΔG_T° (Дж), отражающим ее экстенсивный характер.

Проведенный выше анализ весьма полезен не только потому, что углубляет наше понимание основных соотношений термодинамики химического равновесия. Он показывает также, что в самом общем случае для уяснения смысла интересующей нас характеристики следует самым внимательным образом проследить всю (!) цепочку преобразований, приведших к окончательному результату, и учесть, что же происходит с размерностями величин. В противном случае можно столкнуться с неразрешимыми, на первый взгляд, противоречиями. Убедительным примером к сказанному является все то же фундаментальное соотношение (9.4.7) между ΔG_T° и $\ln K_P$. Достаточно часто, к сожалению, и в учебной, и в научной литературе величина ΔG_T° в этом уравнении записывается с размерностью Дж/моль, противоречащей ее экстенсивному характеру:

$$\left[\Delta G_T^\circ \right] = [RT] = \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot \text{К} = \text{Дж}/\text{моль} (?).$$

Ошибка заключается в формальном, поверхностном подходе к уравнению $\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_P$, не учитывающем тех преобразований, с помощью которых оно получено. Константа R берется с ее полной, привычной нам размерностью, но при этом получается

абсурдный результат. Например, изменение энергии Гиббса газовой реакции



оказывается отнесенным к 1 молю вещества. Остается только гадать, какой из участников реакции имеется в виду и в чем заключается его «уникальность» по сравнению с другими реагентами?

ЛЕКЦИЯ 25

Тема 9.6. Определение направления обратимой химической реакции и состояния равновесия по уравнению изотермы

Прежде чем рассмотреть конкретные примеры применения уравнения изотермы к термодинамическому описанию реакций, выведем еще одну форму этого уравнения, включающую в себя константу равновесия K_p .

Подставим вместо ΔG_T° в выражение (9.3.3) правую часть уравнения (9.4.7). Получим

$$\Delta G_T = RT \ln \left(\frac{\prod_i p_i^{\nu_i} \text{ прод}}{\prod_j p_j^{\nu_j} \text{ исх}} \right)_{\text{н. усл}} - RT \ln K_p. \quad (9.6.1)$$

С учетом (9.4.2)

$$\Delta G_T = RT \ln \left(\frac{\prod_i p_i^{\nu_i} \text{ прод}}{\prod_j p_j^{\nu_j} \text{ исх}} \right)_{\text{н. усл}} - RT \ln \left(\frac{\prod_i p_i^{\nu_i} \text{ прод}}{\prod_j p_j^{\nu_j} \text{ исх}} \right)_{\text{равн}}. \quad (9.6.2)$$

Наконец, для реакции (7.1.6), учитывая (9.4.3), имеем:

$$\Delta G_T = RT \ln \left(\frac{p_C^{\nu_C} p_D^{\nu_D}}{p_A^{\nu_A} p_B^{\nu_B}} \right)_{\text{н. усл}} - RT \ln \left(\frac{p_C^{\nu_C} p_D^{\nu_D}}{p_A^{\nu_A} p_B^{\nu_B}} \right)_{\text{равн}}. \quad (9.6.3)$$

Мы получили три равноценных соотношения: (9.6.1), (9.6.2) и (9.6.3). Так же как (9.3.1) и (9.3.3), они называются уравнениями

изотермы химической реакции и играют большую роль в термодинамике химического равновесия.

Для понимания смысла этих соотношений необходимо уяснить принципиальное различие между двумя членами правой части (9.6.2) и (9.6.3), ведь по форме записи эти члены совершенно одинаковы. Суть в том, что парциальные давления газов во втором члене – это *равновесные* величины. Их нельзя изменять по своему произволу, так как величина K_p определяется только природой реакции и температурой, а при $T = \text{const}$ не зависит от наблюдателя. Относительные давления, которые записаны в первом члене, уже целиком зависят от экспериментатора, определяются начальными условиями проведения реакции. Выбор начальных условий (начального состава) никак не связан с термодинамикой. Эти условия задаются экспериментатором на основании информации о составе исходного сырья для синтеза продукта или исходя из каких-то экономических соображений и т. д.

Формальный подход к уравнению изотермы, без уяснения смысла его составляющих, в том числе и смысла ΔG_T (подробно см. лекцию 24 (тема 9.2)), зачастую приводит к грубым ошибкам. Аналогия в форме записи двух совершенно разных по смысловому значению величин в правой части уравнений изотермы может служить источником следующего ошибочного вывода: говорят, что ΔG_T в уравнениях изотермы химической реакции соответствует изменению энергии Гиббса при переходе реакционной смеси из начального состояния в состояние равновесия.

Зная физический смысл ΔG_T , можно легко избежать этого неверного заключения. Ведь ΔG_T – это некая гипотетическая характеристика, соответствующая химическому превращению веществ при $T = \text{const}$ на один пробег реакции *без изменения первоначально заданного состава реакционной смеси* (бесконечно большая масса веществ). При таком превращении система принципиально не может достичь какого-либо другого состояния (по составу), в том числе и равновесного. Поэтому второй член в уравнениях (9.6.1)–(9.6.3) следует рассматривать не как характеристику конечного равновесного состояния, в которое пришли взаимодействующие вещества, а как символическую запись предела, к которому «стремится» начальная реакционная смесь. Но именно всего лишь «стремится», а не доходит до него.

Сказанное проиллюстрируем на примере газофазовой реакции



протекающей в стандартных условиях при $T = 500 \text{ K}$.

Для этой реакции $\Delta G_{500}^\circ = -21,867 \text{ кДж}$, $K_p = 192,5 \text{ (атм)}$.

Стандартность условий означает, что парциальные давления всех газов в исходной реакционной смеси равнялись 1 атм: $p_{\text{H}_2}^\circ = p_{\text{I}_2}^\circ = p_{\text{HI}}^\circ = 1 \text{ атм}$. Общее давление до начала реакции составляло 3 атм. Будем считать, что по своим свойствам реакционная смесь является идеальной газовой смесью.

Проведем реакцию в гипотетических условиях – на один пробег без изменения первоначального состава смеси. Для этого зададим достаточно большие массы всех компонентов (в молях): $n_{\text{H}_2} = n_{\text{I}_2} = (10^5 + 1)$; $n_{\text{HI}} = 10^5$. Первоначальный состав реакционной смеси в молярных долях: $x_i = p_i / p_{\text{общ}} = n_i / \sum n_i = 0,333(3)$.

Обозначим энергию Гиббса системы до начала реакции (когда $\Delta n_i = 0$ и $\xi = 0$) символом $G_{T(\text{нач})}^\circ$. В соответствии с фундаментальным термодинамическим соотношением (8.1.8) $\Delta G_T = \sum \mu_i n_i$ все компоненты вносят свой вклад в суммарную величину $G_{T(\text{нач})}^\circ$ через свои химические потенциалы, поэтому

$$G_{T(\text{нач})}^\circ = \mu_{\text{H}_2}^\circ \cdot (10^5 + 1) + \mu_{\text{I}_2}^\circ \cdot (10^5 + 1) + \mu_{\text{HI}}^\circ \cdot 10^5. \quad (9.6.5)$$

После протекания реакции на один пробег ($\Delta n_i = \nu_i$ и $\xi = 1$) количества молей газов изменятся: $n_{\text{H}_2} = n_{\text{I}_2} = 10^5$; $n_{\text{HI}} = (10^5 + 2)$. Но эти изменения не скажутся на первоначально заданном составе смеси (это легко проверить) и на парциальных давлениях компонентов. Изменится только величина энергии Гиббса, которую мы обозначим символом $G_{T(\text{кон})}^\circ$:

$$G_{T(\text{кон})}^\circ = \mu_{\text{H}_2}^\circ \cdot 10^5 + \mu_{\text{I}_2}^\circ \cdot 10^5 + \mu_{\text{HI}}^\circ \cdot (10^5 + 2). \quad (9.6.6)$$

Поскольку состав смеси при протекании реакции не изменился, значения химических потенциалов каждого из газов, записанные в (9.6.5) и (9.6.6), остались прежними, поэтому при вычитании (9.6.5) из (9.6.6) получаем:

$$\Delta G_T^\circ = G_{T(\text{кон})}^\circ - G_{T(\text{нач})}^\circ = 2\mu_{\text{HI}}^\circ - \mu_{\text{H}_2}^\circ - \mu_{\text{I}_2}^\circ. \quad (9.6.7)$$

Как и следовало ожидать, в итоге мы пришли к результату, который вытекает из соотношения (9.2.1) $\Delta G_T^\circ = \sum \nu_i \mu_i^\circ$, лежащего

в основе вывода уравнения изотермы, а именно: изменение энергии Гиббса химической реакции равно разности химических потенциалов продуктов и химических потенциалов исходных веществ с учетом их стехиометрических коэффициентов. Фактически мы повторили вывод уравнения изотермы, сделанный нами ранее, с учетом того же необходимого требования неизменности первоначально заданного состава реакционной смеси и неизменности значений химических потенциалов, но провели этот вывод на примере конкретной реакции (9.6.4). Уравнение (9.6.7) – это раскрытая форма (9.2.1) для реакции (9.6.4).

Поскольку величина ΔG_{500}° для этой реакции отрицательна, то при $T = 500 \text{ К}$ $G_{T(\text{кон})}^{\circ} < G_{T(\text{нач})}^{\circ}$. Схематически стандартное изменение энергии Гиббса ΔG_{500}° в рассматриваемом гипотетическом процессе представлено на рис. 9.6.1.

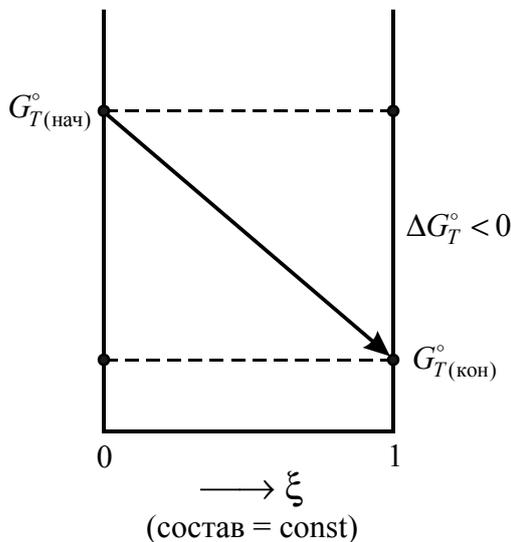


Рис. 9.6.1. Изменение энергии Гиббса в результате протекания реакции на один пробег без изменения состава реакционной смеси в стандартных условиях

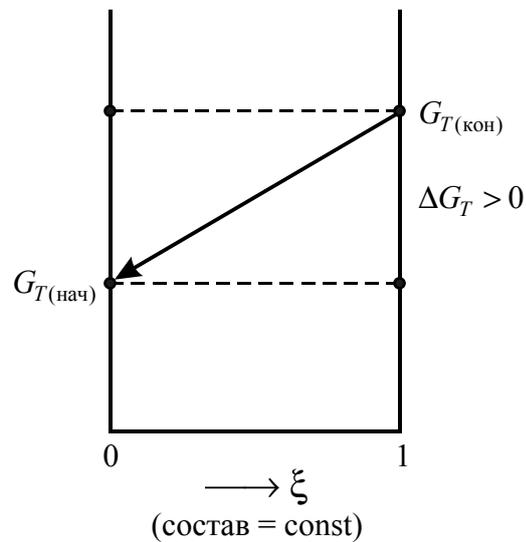


Рис. 9.6.2. Изменение энергии Гиббса в результате протекания реакции на один пробег без изменения состава реакционной смеси в нестандартных условиях

На рис. 9.6.1 величина $\Delta G_T^{\circ} < 0$ соответствует стандартному изменению энергии Гиббса реакции, которое определено уравнением изотермы $\Delta G_T^{\circ} = -RT \ln K_P$ для стандартных условий. Если реакция протекает в любых других условиях, отличных от стандартных,

то ход наших рассуждений никак не изменится. Мы только перейдем к величине ΔG_T (взамен ΔG_T°). На рис. 9.6.2 показан характер изменения энергии Гиббса реакции, протекающей при таких начальных условиях, когда сумма химических потенциалов продуктов оказывается больше соответствующей суммы для исходных веществ. В этом случае $G_{T(\text{кон})} > G_{T(\text{нач})}$ и $\Delta G_T > 0$. Величина ΔG_T так же, как и ΔG_T° , записана в уравнениях изотермы (9.3.1), (9.6.1)–(9.6.3) и может быть рассчитана по любому из них для заданного состава реакционной смеси.

Рассмотрим протекание той же реакции (9.6.4) в других условиях, которые являются не гипотетическими, а реальными. Пусть по-прежнему парциальные давления всех газов p_i в исходной реакционной смеси равны 1 атм, а первоначальный состав смеси в молярных долях каждого газа x_i равен 0,333(3).

Однако массы веществ при том же составе системы зададим не такими большими, как раньше. Пусть $n_{\text{H}_2} = n_{\text{I}_2} = n_{\text{HI}} = 1$ моль. В этих реальных условиях реакционная смесь достигнет состояния равновесия, *изменив свой первоначальный состав и парциальные давления газов*. Зная величину K_P , легко рассчитать состав реагирующей смеси в состоянии равновесия:

$$K_P = \frac{p_{\text{HI}}^2}{p_{\text{H}_2} p_{\text{I}_2}} = \frac{(1+2x)^2}{(1-x)^2} = 192,5.$$

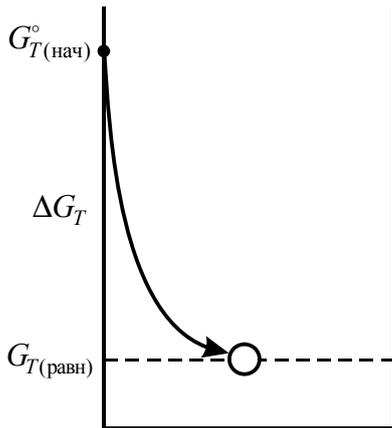
Отсюда находим *равновесные парциальные давления газов и общее равновесное давление смеси* (в атмосферах): $p_{\text{HI}} = 2,62$; $p_{\text{H}_2} = p_{\text{I}_2} = 0,19$; $P_{\text{общ}} = 3$ атм. Равновесный состав смеси в молярных долях: $x_{\text{HI}} = 2,62 / 3 = 0,873(3)$; $x_{\text{H}_2} = x_{\text{I}_2} = 0,063(3)$.

Как и следовало ожидать, при достаточно большой отрицательной величине ΔG_{500}° равновесная смесь по сравнению с первоначальной обогатилась продуктом реакции – HI.

Реальному процессу соответствует изменение энергии Гиббса, показанное на рис. 9.6.3.

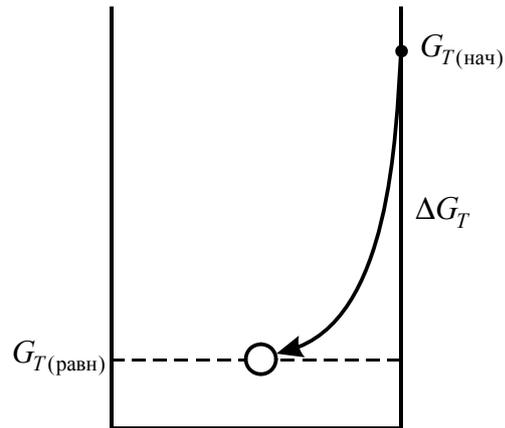
На рис. 9.6.3 величина $G_{T(\text{нач})}^\circ$ соответствует энергии Гиббса реакционной смеси до начала реакции в стандартных условиях ее проведения; $G_{T(\text{равн})}$ – энергия Гиббса реакционной смеси в состоянии химического равновесия; ΔG_T – изменение энергии Гиббса реакции в результате ее протекания в реальных условиях от первоначально заданного стандартного состава до состояния равновесия.

На рис. 9.6.4 схематически представлено изменение энергии Гиббса реакции, для которой первоначально заданный состав отличался от стандартного. В качестве примера взят случай, когда при заданном начальном составе смеси реакция самопроизвольно идет в сторону образования исходных веществ (справа налево).



Изменение состава смеси

Рис. 9.6.3. Изменение энергии Гиббса реальной реакции, которая в стандартных условиях протекает самопроизвольно с образованием продуктов реакции (слева направо)



Изменение состава смеси

Рис. 9.6.4. Изменение энергии Гиббса реальной реакции, которая в некоторых условиях протекает самопроизвольно с образованием исходных веществ (справа налево)

Обратите внимание на принципиальное различие содержания горизонтальных осей на рис. 9.6.1 и 9.6.2 и рис. 9.6.3 и 9.6.4. На первых двух рисунках эти оси подразумевают *постоянство* состава при протекании реакции, на двух последних они выражают *изменение* состава от начального до равновесного.

Теперь подчеркнем самое главное: в реальных условиях проведения реакции *первоначально заданный состав реакционной смеси изменяется, достигая равновесного состава*. Это означает, что изменяются и значения химических потенциалов взаимодействующих веществ.

Можно ли рассчитать соответствующее этому реальному процессу изменение энергии Гиббса, $\Delta G_T = G_{T(\text{равн})} - G_{T(\text{нач})}^o$ (рис. 9.6.3)? Нельзя – *термодинамика не знает способа расчета величины*

ΔG_T реакции в условиях непостоянства μ_i . Мы можем схематически представить характер изменения этой величины на диаграммах, подобных рис. 9.6.3 и 9.6.4, но не более того. Однако это нисколько не умаляет силы и возможностей термодинамического метода описания равновесия реакций. Величины ΔG_T° на рис. 9.6.3 и ΔG_T на рис. 9.6.4 в принципе никогда не будут известны, но величины ΔG_T° на рис. 9.6.1 и ΔG_T на рис. 9.6.2 могут быть строго рассчитаны. В этом как раз и заключается мощь термодинамики: реальный процесс полностью и адекватно описывается в рамках абстрактных величин ΔG_T , входящих в уравнение изотермы и относящихся к гипотетическим условиям проведения той же реакции при том же первоначальном составе реакционной смеси, который задает экспериментатор. Термодинамика «знает», как рассчитать эту абстрактную величину, и с ее помощью предсказывает термодинамическую возможность протекания реальной реакции.

Для одной и той же реакции в зависимости от начального состава реакционной смеси при данной температуре в принципе может наблюдаться тенденция как к образованию продуктов из исходных веществ, так и обратная – к исчезновению продуктов и накоплению исходных реагентов (рис. 9.6.5).

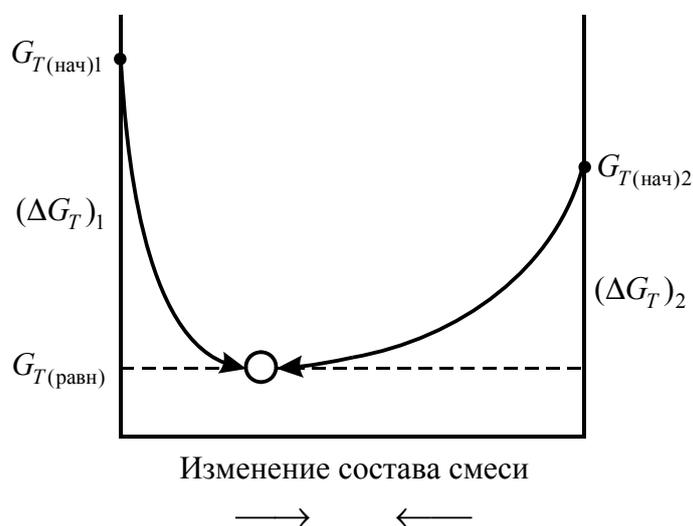


Рис. 9.6.5. Изменение энергии Гиббса реальной реакции, протекающей при $P, T = \text{const}$, в зависимости от начального состава реакционной смеси

На рис. 9.6.5 $G_{T(\text{нач}1)}$ и $G_{T(\text{нач}2)}$ – энергия Гиббса реакционной смеси при двух различных начальных составах; $G_{T(\text{равн})}$ – энергия Гиббса смеси в состоянии равновесия, постоянная величина для данной реакционной системы; $(\Delta G_T)_1$ и $(\Delta G_T)_2$ – изменение энергии Гиббса в двух соответствующих процессах перехода реакционной смеси из начального в равновесное состояние.

Рис. 9.6.5 для реальных химических процессов в самом общем случае можно интерпретировать следующим образом: «В какую сторону склон? С какой стороны исходная реакционная смесь подойдет к состоянию равновесия? Как сильно удалена реагирующая система от состояния равновесия?». При этом будем иметь в виду, что и левая, и правая ветви кривой соответствуют *самопроизвольному протеканию реакции в сторону уменьшения энергии Гиббса*. Замечание имеет принципиальный характер, так как в ряде учебников правая ветвь кривой зависимости энергии Гиббса от пути реакции интерпретируется как характеристика процесса, протекающего не самопроизвольно.

Обе принципиально не известные нам величины $(\Delta G_T)_1$ и $(\Delta G_T)_2$ отрицательны, так как $G_{T(\text{равн})}$ – это *минимальное* значение, которое может принимать энергия Гиббса данной реакционной смеси при заданной температуре T . Другими словами, *реальная химическая реакция всегда протекает так, что энергия Гиббса уменьшается*. Очень важно при этом понимать, что соответствующее величине $(\Delta G_T)_1$ изменение энергии Гиббса, рассчитанное по уравнению изотермы для гипотетических условий протекания реакции, будет также иметь отрицательный знак, что означает возможность самопроизвольного протекания реакции слева направо; но отрицательной величине $(\Delta G_T)_2$ на рис. 9.6.5 будет соответствовать *положительный (!) знак* величины ΔG_T , рассчитанной по уравнению изотермы. Это будет означать, что при заданном составе смеси возможно образование исходных реагентов из продуктов реакции.

Итак, еще раз подчеркнем: ΔG_T в уравнениях изотермы химической реакции не является изменением энергии Гиббса в результате перехода исходной реакционной смеси в состояние равновесия. Величина и знак ΔG_T выражают всего лишь *тенденцию, или термодинамическую возможность, такого перехода при заданных условиях* (температура и состав). Чем больше абсолютная

величина ΔG_T (или ΔG_T°), тем более удалена исходная система от равновесия и тем сильнее выражена тенденция к достижению равновесия.

На этой фундаментальной идее Гиббса основано применение уравнения изотермы для определения направленности химической реакции и предсказания равновесия. Далее мы увидим, как в зависимости от соотношения величин

$$RT \ln \left(\frac{p_C^{v_C} p_D^{v_D}}{p_A^{v_A} p_B^{v_B}} \right)_{\text{н. усл}}, \quad RT \ln \left(\frac{p_C^{v_C} p_D^{v_D}}{p_A^{v_A} p_B^{v_B}} \right)_{\text{равн}} = RT \ln K_p$$

(первый и второй члены в уравнениях изотермы), знак и величина их *разности*, т. е. ΔG_T , отражают *естественное стремление* реагирующей смеси к равновесному состоянию либо со стороны исходных реагентов, либо со стороны продуктов реакции.

ЛЕКЦИЯ 26

Тема 9.7. Примеры практического применения уравнения изотермы химической реакции. Термодинамическая возможность протекания реакции и ее практическая реализация

Рассмотрим несколько примеров применения уравнения изотермы химической реакции. Каждый пример сопровождается комментариями и выводами, имеющими практическое значение для химика-технолога.

Пример 9.7.1. При $T = 504 \text{ K}$ исследуется реакция дегидрирования метилового спирта с образованием метилформиата:



Исходная идеальная смесь трех газов находилась в стандартном состоянии. $K_p = 0,140$ (атм).

Возможно ли дегидрирование спирта в заданных условиях?

Решение. Поскольку условия протекания реакции стандартные, то парциальные давления всех трех газов в исходной смеси равнялись 1 атм и уравнение изотермы (9.7.1) для данной реакции:

$$\Delta G_{504} = RT \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{HCOOCH}_3}}{p_{\text{CH}_3\text{OH}}} \right)_{\text{н. усл}} - RT \ln K_p$$

равноценно уравнению изотермы (6.4.7) для стандартных условий:

$$\begin{aligned} \Delta G_{504}^\circ &= -RT \ln K_p = \\ &= -(8,314 \text{ Дж/К}) \cdot (504 \text{ К}) \cdot \ln 0,14 = 8238 \text{ Дж} = 8,23 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Вывод: так как $\Delta G_{504}^\circ > 0$, то при стандартных условиях идеальная газовая смесь указанных веществ, находящаяся при $T = 504 \text{ К}$, имеет тенденцию взаимодействовать с образованием метилового спирта, а не эфира. Равновесие реакции сдвинуто влево.

Пример 9.7.2. Для той же реакционной системы, которая рассматривалась в примере 9.7.1, изменили исходный состав, не меняя температуру опыта. Общее давление исходной смеси равнялось 0,9 атм, в ней содержалось 82 мол. % CH_3OH , 8 мол. % HCOOCH_3 и 10 мол. % H_2 .

В каком направлении возможно самопроизвольное протекание реакции при заданных начальных условиях ее проведения?

Решение. Рассчитаем парциальные давления веществ в исходной смеси, используя следствие (8.3.4) из закона Дальтона:

$$\begin{aligned} p_{\text{CH}_3\text{OH}} &= 0,9 \cdot 0,82 = 0,738 \text{ атм}; \\ p_{\text{H}_2} &= 0,9 \cdot 0,1 = 0,09 \text{ атм}; \\ p_{\text{HCOOCH}_3} &= 0,9 \cdot 0,08 = 0,072 \text{ атм}. \end{aligned}$$

Запишем уравнение изотермы (9.7.1) для данной реакции:

$$\Delta G_{504} = RT \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{HCOOCH}_3}}{p_{\text{CH}_3\text{OH}}} \right)_{\text{н. усл}} - RT \ln K_p$$

и вычислим величину ΔG_{504} :

$$\begin{aligned} \Delta G_{504} &= (8,314 \text{ Дж/К}) \cdot (504 \text{ Дж}) \cdot \left[\ln \left(\frac{0,09^2 \cdot 0,072}{0,738} \right) - \ln 0,14 \right] = \\ &= (4190,3 \text{ Дж}) \cdot [\ln 0,00079 - \ln 0,14] = (4190,3 \text{ Дж}) \cdot (-5,177) = \\ &= -21\,693 \text{ Дж} = -21,69 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Уравнение изотермы можно записать в форме (9.3.3)

$$\Delta G_{504} = \Delta G_{504}^{\circ} + RT \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{HCOOCH}_3}}{p_{\text{CH}_3\text{OH}}} \right)_{\text{н. усл}}$$

и провести расчет по этому уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta G_{504} &= 8238,5 \text{ Дж} + (8,314 \text{ Дж/К}) \cdot (504 \text{ К}) \cdot \ln \left(\frac{0,09^2 \cdot 0,072}{0,738} \right) = \\ &= 8238,5 \text{ Дж} - 29\,933 \text{ Дж} = -21\,694 \text{ Дж} = -21,69 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Вывод: так как $\Delta G_{504} < 0$, то при данном исходном составе смеси и $T = 504 \text{ К}$ термодинамически возможна самопроизвольная реакция дегидрирования метилового спирта с образованием метилформиата.

Комментарий. Примеру 9.7.1 соответствуют зависимости, изображенные на рис. 9.6.2 и 9.6.4 (см. на с. 209 и 211); примеру 9.7.2 – зависимости, показанные на рис. 9.6.1 и 9.6.3 (см. на с. 209 и 211). В целом обе рассмотренные ситуации могут быть проиллюстрированы кривой на рис. 9.6.5 (см. на с. 212).

Какие изменения в первоначальном составе смеси «заставили» реагирующие вещества взаимодействовать в нужном направлении?

Анализ уравнения (9.3.3) показывает, что реакция становится термодинамически возможной в том случае, когда второе слагаемое в правой части уравнения будет *отрицательным*, а по абсолютной величине превысит первое слагаемое. Только в этом случае результат их алгебраического суммирования, т. е. ΔG_{504} , окажется меньше нуля:

$$\left| RT \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{HCOOCH}_3}}{p_{\text{CH}_3\text{OH}}} \right)_{\text{н. усл}} \right| > \Delta G_{504}^{\circ}. \quad (9.7.1)$$

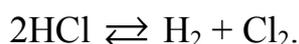
Если ориентироваться на другую форму уравнения изотермы, ту, в которой записывается составляющая $-RT \ln K_p$, то необходимое неравенство (9.7.1) переписется следующим образом:

$$\left| RT \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{HCOOCH}_3}}{p_{\text{CH}_3\text{OH}}} \right)_{\text{н. усл}} \right| > -RT \ln K_p. \quad (9.7.2)$$

Какие практические рекомендации вытекают из этих двух равноценных требований?

Правые части неравенств (9.7.1) и (9.7.2) при заданной постоянной температуре *зависят только от природы реакции и не зависят от наблюдателя*. Поэтому можно изменять только левый, так называемый «концентрационный» член. Чтобы усилить неравенства, необходимо уменьшить числитель и увеличить знаменатель дроби, стоящей под знаком логарифма. Это означает, что начальная реакционная смесь должна быть обогащена метиловым спиртом и содержать как можно меньше водорода и эфира. Состав реакционной смеси, заданный в примере 9.7.2, как раз и удовлетворяет этому требованию: если в первом опыте в исходной смеси давления всех веществ были одинаковы и равны 1 атм, то во втором опыте исходные давления водорода и эфира были взяты примерно на порядок меньше исходного давления метилового спирта. Таким образом, вклад концентрационной составляющей уравнения изотермы в величину ΔG_{504} оказался определяющим по сравнению со вкладом постоянного члена $\Delta G_{504}^{\circ} = -RT \ln K_p$. Реакция, которая термодинамически невозможна при стандартных условиях, оказалась возможной при другом составе исходной реакционной смеси.

Пример 9.7.3. При $T = 500$ К имеется смесь H_2 , Cl_2 и HCl . Парциальные давления газов одинаковы и равны 1 атм. $\Delta G_{500}^{\circ} = 194\,905$ Дж. Определить, возможно ли разложение хлористого водорода на простые вещества при указанных условиях в соответствии со стехиометрическим уравнением



Все компоненты реакции являются идеальными газами.

Решение. Так как все вещества в исходной смеси находятся в стандартных состояниях, то термодинамическая вероятность протекания реакции определяется величиной и знаком стандартного изменения энергии Гиббса ΔG_{500}° . Поскольку $\Delta G_{500}^{\circ} > 0$ и достаточно велико по абсолютной величине, можно сделать определенный вывод о невозможности диссоциации HCl при стандартных условиях.

Пример 9.7.4. Можно ли, изменив состав исходной реакционной смеси H_2 , Cl_2 и HCl , сделать возможным процесс диссоциации хлористого водорода при $T = 500$ К?

Решение. Будем рассуждать так же, как при решении примеров 9.7.1 и 9.7.2. Процесс термодинамически возможен при соблюдении неравенства

$$\left| RT \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{HCl}}^2} \right)_{\text{н. усл}} \right| > G_{500}^{\circ}, \quad (9.7.3)$$

в котором левый член должен иметь отрицательный знак.

Определим минимальное численное значение дроби $\frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{HCl}}^2}$, пользуясь уравнением (9.4.7):

$$\ln \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{HCl}}^2} = -\frac{\Delta G_{500}^{\circ}}{RT} = -\frac{194\,905 \text{ Дж}}{(8,314 \text{ Дж/К}) \cdot (500 \text{ К})} \approx -47.$$

Получим:

$$\frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{HCl}}^2} \approx 3,87 \cdot 10^{-21}.$$

Значение дроби чрезвычайно мало, поэтому, чтобы получить отрицательный знак для ΔG_{500} при том, что $\Delta G_{500}^{\circ} = 194\,905 \text{ Дж}$, необходимо уменьшить значение второго концентрационного члена правой части уравнения

$$\Delta G_{500} = \Delta G_{500}^{\circ} + RT \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{HCl}}^2} \right)_{\text{н. усл}}$$

на величину, практически недостижимую.

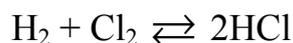
Вывод: реакция диссоциации HCl при $T = 500 \text{ К}$ термодинамически невозможна при любых составах исходной реакционной смеси.

Комментарий.

1. Полученный результат относится только к температуре 500 К. Реакции диссоциации веществ являются эндотермическими, поэтому повышение температуры может способствовать смещению равновесия вправо, увеличению значения K_p и уменьшению положительной величины ΔG_T реакции. Хотя при такой большой положительной величине стандартного изменения энергии Гиббса вряд ли имеет смысл ожидать заметной неустойчивости HCl даже при высоких температурах. Однако в самом общем случае при

расчетах по уравнению изотермы не следует забывать о возможности создания благоприятных условий для протекания процесса путем изменения температуры.

2. Обратный процессу диссоциации HCl процесс образования хлористого водорода из простых веществ имеет то же численное значение стандартного изменения энергии Гиббса, но с отрицательным знаком: $\Delta G_{500}^{\circ} = -194\,905$ Дж. $K_p = 2,58 \cdot 10^{20}$ при $T = 500$ К. Такая большая отрицательная величина ΔG_T° и, соответственно, большая константа равновесия реакции



являются частным случаем общего правила: для подавляющего большинства соединений реакции их образования из простых веществ имеют $\Delta G_T^{\circ} \ll 0$ и принципиально осуществимы не только в стандартных, но и во многих других условиях.

Обобщая рассмотренные примеры, сделаем ряд практических выводов по поводу применения уравнения изотермы:

1. Для реакции, термодинамически невозможной в данных условиях ($\Delta G_T > 0$), путем подбора исходного состава реакционной смеси можно создать новые условия, при которых процесс пойдет в нужном направлении при заданной температуре.

2. Если при данной температуре $\Delta G_T^{\circ} \gg 0$ и в соответствии с уравнением (9.4.7) константа равновесия очень мала, то невозможно создать условия, благоприятствующие протеканию реакции. Чтобы изменить знак ΔG_T на отрицательный, надо уменьшить второй член в уравнении изотермы на величину, практически недостижимую. Критерием равновесия и направленности таких реакций при любых начальных составах может служить величина ΔG_T° .

3. Если при данной температуре $\Delta G_T^{\circ} \ll 0$ и в соответствии с уравнением (9.4.7) константа равновесия очень велика, то реакция термодинамически возможна при любом (не только стандартном) составе исходной реакционной смеси. Критерием равновесия и направленности таких реакций может служить величина ΔG_T° .

4. Если численное значение ΔG_T° невелико, то независимо от его знака нельзя делать каких-либо выводов о направленности процесса. В таких реакционных системах существует термодинамическая возможность подхода к равновесию как со стороны исходных веществ, так и со стороны продуктов реакции, в зависимости от

первоначально заданного состава реакционной смеси. Поэтому критерием равновесия и направленности процессов в этих случаях должна служить величина ΔG_T , рассчитанная по уравнению изотермы.

5. Какие значения ΔG_T° можно считать достаточно большими по абсолютной величине, чтобы на основании этой характеристики делать правильные суждения о возможности или невозможности процесса? Правильный ответ на этот вопрос имеет для химика большое практическое значение, так как рассчитать ΔG_T° намного проще, чем ΔG_T . К тому же в справочной литературе приводится множество величин для ΔG_T° реакций, протекающих при стандартной температуре 298 К. Анализ табличных данных по стандартным изменениям энергии Гиббса ΔG_{298}° и их сопоставление с многочисленными экспериментальными данными позволяют сделать следующий вывод: для решения многих задач, связанных с протеканием обратимых реакций в реальных условиях, вполне допустимо пользоваться табличными значениями ΔG_{298}° , если эти значения соответствуют неравенствам $\Delta G_{298}^\circ \leq -40$ кДж и $\Delta G_{298}^\circ \geq +40$ кДж. Указанные интервалы значений ΔG_{298}° , для которых эта функция является критерием равновесия и направленности реакций, носят, разумеется, *ориентировочный* характер. Это объясняется двумя причинами. Во-первых, погрешностью табличных и рассчитываемых значений ΔG_{298}° – иногда большая погрешность делает выводы недостоверными. Во-вторых, температура, при которой протекает большинство реакций, значительно выше 298 К. В таких случаях следует в качестве критерия предпочесть ΔG_T° , а не ΔG_{298}° .

6. Табличные или рассчитанные экспериментатором значения ΔG_{298}° являются очень удобной характеристикой для *сравнения* возможности протекания *различных* реакций в том или ином направлении, поскольку содержат в себе информацию только о природе реакционной системы.

7. При $\Delta G_T^\circ = 0$ ($K_a = 1$, $K_p = 1$) исходные реакционные смеси достаточно далеки от состояния равновесия. Все формы уравнения изотермы (9.3.3), (9.6.1) и (9.6.2) для этого случая принимают вид

$$\Delta G_T = RT \ln \left(\frac{\prod_i p_i^{v_i} \text{ прод}}{\prod_j p_j^{v_j} \text{ исх}} \right)_{\text{н. усл}}$$

В зависимости от соотношения содержания компонентов в исходной смеси величина ΔG_T может быть и положительной, и отрицательной. Поэтому при $K_a = 1$ реакционная система может претерпевать значительные превращения, подходя к состоянию равновесия как со стороны исходных веществ (при $\prod_j p_j^{\nu_j}_{\text{исх}} > \prod_i p_i^{\nu_i}_{\text{прод}}$ и $\Delta G_T < 0$), так и со стороны продуктов (при $\prod_i p_i^{\nu_i}_{\text{прод}} > \prod_j p_j^{\nu_j}_{\text{исх}}$ и $\Delta G_T > 0$).

8. При $\Delta G_T = 0$ исходная реакционная система уже находится в состоянии равновесия. Для экспериментатора этот случай не представляет практического интереса, поскольку в такой системе отсутствует какая-либо тенденция к химическому превращению. Химическое равновесие с точки зрения термодинамики – это «смерть» системы, конец ее развития. Следует приготовить новую реакционную смесь такого состава, который максимально удален от равновесного, и на пути перехода реакции к равновесию попытаться получить нужный продукт.

9. Критерии равновесия и направленности химической реакции, протекающей при $P, T = \text{const}$, применимы независимо от того, в каких условиях проводится обратимая реакция – термодинамически обратимо (в обратимом электрохимическом элементе) или термодинамически необратимо (в калориметре, в обычном реакционном сосуде и т. п.). Энергия Гиббса – функция состояния, и ее изменение ΔG в одном и том же процессе одинаково при обратимом и необратимом его проведении.

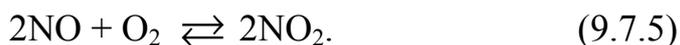
Далее остановимся на вопросе о взаимосвязи химической термодинамики и химической кинетики. Этот вопрос нередко возникает перед экспериментатором, например, в случае, когда не удается получить прямым синтезом продукт, образование которого термодинамически возможно и, более того, для которого реакция образования из простых веществ имеет большую отрицательную величину ΔG_{298}° .

Для начала повторим то, что энергия Гиббса – это функция состояния, следовательно, ее изменение (ΔG) в результате химической реакции не зависит от путей перехода от исходных веществ к продуктам реакции. Величина ΔG определяется только

исходным и конечным состояниями реакционной системы, находящейся при $P, T = \text{const}$. Поэтому изменение энергии Гиббса реакции не содержит какой-либо информации о возможных путях перехода, их механизме и скоростях. Время как параметр не присутствует ни в одном уравнении равновесной химической термодинамики. С другой стороны, время и скорость являются основными параметрами при кинетическом описании химических реакций.

Однако между важнейшими кинетическими характеристиками реакции и ее термодинамическими свойствами никакой взаимосвязи нет. Например, не следует думать, что чем больше скорость перехода реакционной смеси в состояние равновесия, тем более отрицательна величина ΔG , и т. п. Поэтому, говоря о взаимосвязи термодинамики и химической кинетики, мы имели в виду, что экспериментатор должен всегда помнить о необходимости *совокупного* рассмотрения всех имеющихся в его распоряжении данных – и кинетических, и термодинамических. Только такое совместное обсуждение кинетических и термодинамических свойств реакционной системы позволяет сделать окончательный и достоверный вывод о возможности протекания реакции и объяснить наблюдающиеся превращения.

В качестве примера возьмем две различные газофазовые реакции с одинаковой стехиометрией:



Для реакции (9.7.4) $\Delta G_{298}^\circ = -457$ кДж, для реакции (9.7.5) $\Delta G_{298}^\circ = -70$ кДж. Термодинамика говорит о том, что обе реакции осуществимы при стандартных условиях, однако известные экспериментальные данные не подтверждают этот вывод. Окисление оксида азота кислородом воздуха идет очень быстро при комнатной температуре, в то время как окисления водорода, несмотря на гораздо более отрицательную величину ΔG_{298}° , не наблюдается.

Объяснение следует искать в механизме протекания реакций. Окисление NO идет по свободнорадикальному механизму. Электронное строение молекулы NO таково, что она ведет себя подобно свободным радикалам – все реакции с ее участием протекают с низкой энергией активации, почти все столкновения молекул приводят к их химическому превращению. Благодаря своим свойст-

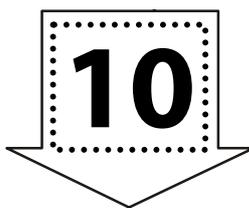
Тема 9.7. Примеры практического применения уравнения изотермы реакции

вам молекула NO используется даже как захватчик свободных радикалов (добавление NO «тушит» быстрые разветвленные цепные реакции).

Реакция окисления водорода также протекает как цепная реакция (с участием радикалов), однако вначале эти радикалы – инициаторы последующей цепи превращений должны появиться в реакционной смеси. Источником активации реакции могут быть электрический разряд, коротковолновое излучение, металлические катализаторы (и теплота, если рассматривать окисление при высоких температурах). Для того чтобы появился, например, радикал H·, требуются большие затраты энергии, сопоставимые с энергией диссоциации разрываемой связи. Поэтому реакция окисления H₂ имеет большую энергию активации – примерно 190 кДж/моль. Кинетический механизм реакции (9.7.4) объясняет, почему этот термодинамически очень выгодный процесс не наблюдается без дополнительного воздействия на систему извне. Реакция *кинетически заторможена* при комнатной температуре.

Вообще все случаи кинетической заторможенности реакций, для которых $\Delta G_{298}^{\circ} \ll 0$, для химика представляют особый интерес. Для таких реакций следует искать источники инициирования либо, если речь идет о получении индивидуального соединения из простых веществ, смириться с тем фактом, что получить вещество можно только косвенным путем, через несколько промежуточных стадий, а не прямым синтезом.

В любом случае величина ΔG_{298}° скажет экспериментатору только о начальном и конечном состояниях реакционной системы. Все, что произойдет на пути перехода, объяснит и определит химическая кинетика. Таким образом, *отрицательная величина ΔG является необходимым, но не достаточным условием* для того, чтобы реакция прошла в фактических условиях ее проведения. Окончательное заключение остается за химической кинетикой.



КОНСТАНТА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ И ЕЕ СВОЙСТВА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ ПО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ ДАННЫМ

ЛЕКЦИЯ 27

Тема 10.1. Термодинамическая константа химического равновесия K_a и ее свойства

В лекции 24 (темы 9.3 и 9.4) подробно рассмотрены вывод выражения для константы химического равновесия K_p гомогенной газовой реакции для случая, когда газы являются идеальными, и свойства K_p . Далее мы распространим этот строгий термодинамический подход к описанию других реакций:

- гомогенных с участием реальных газов;
- гетерогенных с участием идеальных или реальных газов и индивидуальных твердых веществ;
- протекающих в растворах (идеальных или реальных).

Мы рассмотрим различные способы выражения константы химического равновесия и получим соотношения между величинами констант равновесия, выраженными различными способами.

В основе термодинамического описания равновесия в реакционных смесях лежит, как мы уже видели, уравнение (9.1.5) для энергии Гиббса химической реакции. Оно носит совершенно общий характер и справедливо при $P, T = \text{const}$ для любой реагирующей системы, независимо от природы и агрегатного состояния реагентов. Точно такой же общий характер имеет выражение (8.6.8) для химического потенциала вещества через его активность. Подставляя (8.6.8) в (9.1.5), мы получаем уравнение изотермы для *любой химической реакции*, стехиометрия которой выражается уравнением (7.1.6)

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln \left(\frac{\prod_i a_i^{v_i} \text{ прод}}{\prod_j a_j^{v_j} \text{ исх}} \right)_{\text{н. усл}} \quad (10.1.1)$$

Все, что сказано в лекции 24 по поводу аналогичного выражения для реакции с участием идеальных газов, полностью применимо к этому уравнению. Величина $\Delta G^\circ = \sum v_i \mu_i^\circ$ в уравнении (10.1.1) – это *стандартное изменение энергии Гиббса химической реакции, протекающей при данной температуре T и стандартных активностях всех участников реакции, равных единице*.

В состоянии равновесия, когда $\Delta G_T = 0$ и активности всех веществ равны равновесным активностям, из (10.1.1) получаем:

$$\ln \left(\frac{\prod_i a_i^{v_i} \text{ прод}}{\prod_j a_j^{v_j} \text{ исх}} \right)_{\text{равн}} = - \frac{\sum v_i \mu_i^\circ}{RT} \quad (10.1.2)$$

Обозначим дробь, которая стоит под знаком логарифма, символом K_a :

$$K_a = \left(\frac{\prod_i a_i^{v_i} \text{ прод}}{\prod_j a_j^{v_j} \text{ исх}} \right)_{\text{равн}} \quad (10.1.3)$$

Объединяя (10.1.2) и (10.1.3), получаем:

$$\ln K_a = - \frac{\sum v_i \mu_i^\circ}{RT} \quad (10.1.4)$$

Уравнение (10.1.4) является фундаментальным в термодинамике химического равновесия. Оно дает строгое выражение для термодинамической константы химического равновесия и определяет все ее основные свойства.

Правая часть уравнения – функция только температуры и природы реакции: при фиксированной стандартной активности величина стандартного химического потенциала μ_i° зависит только от химической природы реагента и температуры. Поэтому и левая часть уравнения (10.1.4) обладает такими же свойствами – *зависит от природы реакции и температуры и не зависит от*

активности участников реакции. При $T = \text{const}$ выражение, стоящее под знаком логарифма, есть *величина постоянная*. По этой причине оно получило название *константы равновесия*. Кроме того, поскольку величина K_a связана с фундаментальным термодинамическим свойством реагирующей системы $-\Delta G_T^\circ$, ее называют *термодинамической константой равновесия*:

$$-RT \ln K_a = \sum \nu_i \mu_i^\circ = \Delta G_T^\circ. \quad (10.1.5)$$

Термодинамическая константа равновесия K_a – безразмерная величина, так как безразмерными величинами являются активности.

Далее следует внимательно перечитать материал темы 9.4. Все, что сказано там по поводу свойств константы равновесия K_p , правил записи выражения для K_p , аналогичного уравнению (10.1.3), зависимости величины K_p от пробега одной и той же реакции, уравнения связи между K_p и ΔG_T° , применимо и к термодинамической константе равновесия K_a – следует только заменить термин «парциальное давление» другим термином – «активностью».

Тема 10.2. Константа химического равновесия гомогенных газовых реакций с участием идеальных или реальных газов

Константа химического равновесия K_p для идеальной газовой реакционной смеси и ее свойства подробно рассмотрены в лекции 24. Иногда константу равновесия реакции с участием идеальных газов удобнее выразить не через парциальные давления реагентов, а через их равновесные молярные доли x_i .

В состоянии равновесия при $P, T = \text{const}$ в соответствии с критериями (7.2.1) и (9.1.8) $\Delta G_T = 0$ и $\sum \nu_i \mu_i = 0$. Запишем под знаком суммы химические потенциалы идеальных газов, выраженные через молярные доли компонентов по уравнению (8.3.7):

$$\begin{aligned} \sum \nu_i \mu_i(T, P) &= \sum \nu_i \mu_i^*(T, P) + \sum RT \nu_i \ln(x_i)_{\text{равн}} = \\ &= \sum \nu_i \mu_i^*(T, P) + RT \sum \ln(x_i^{\nu_i})_{\text{равн}} = 0. \end{aligned}$$

Заменим сумму логарифмов логарифмом произведения, аналогично тому, как это сделано при выводе уравнения изотермы химической реакции для идеальных газов (9.3.1), получим:

$$\ln \prod_i (x_i^{v_i})_{\text{равн}} = \ln K_x = -\frac{\sum v_i \mu_i^*(T, P)}{RT}, \quad (10.2.1)$$

$$\prod_i (x_i^{v_i})_{\text{равн}} = K_x = \left(\frac{x_C^{v_C} x_D^{v_D}}{x_A^{v_A} x_B^{v_B}} \right)_{\text{равн}}. \quad (10.2.2)$$

Уравнения (10.2.1) и (10.2.2) дают выражения для константы химического равновесия K_x реакции с участием идеальных газов, выраженной через молярные доли веществ, и определяют свойства K_x .

В уравнении (10.2.2) величина K_x записана для реакции со стехиометрией (7.1.6). При записи произведения равновесных молярных долей веществ в (10.2.1) и (10.2.2) показатели степени v_i для продуктов реакции берутся со знаком «+», для исходных веществ – со знаком «-».

Поскольку величина химического потенциала $\mu_i^*(T, P)$ не зависит от состава смеси, но зависит от температуры и давления (см. пояснения к уравнению (8.3.6) в лекции 21), то и константа равновесия K_x является постоянной величиной только при $T, P = \text{const}$. Влияние температуры и давления на величину K_x будет рассмотрено далее.

Химический потенциал идеального газа в смеси можно выразить не только через его парциальное давление или молярную долю, но и через молярную концентрацию. Из уравнения Менделеева – Клапейрона для n_i молей газа в смеси общим объемом V получаем $p_i = n_i RT / V = C_i RT$, где C_i – молярная концентрация газа. Заменим парциальное давление p_i в уравнении (8.3.6) молярной концентрацией:

$$\begin{aligned} \mu_i(T, P) &= \mu_i^\circ(T, p_i^\circ = 1 \text{ атм}) + RT \ln p_i = \\ &= \mu_i^\circ(T, p_i^\circ = 1 \text{ атм}) + RT \ln C_i + RT \ln RT = \mu_i'(T) + RT \ln C_i, \end{aligned}$$

где $\mu_i'(T) = \mu_i^\circ(T, p_i^\circ = 1 \text{ атм}) + RT \ln RT$.

Подставляя полученное выражение для химического потенциала в стехиометрическую сумму $\sum v_i \mu_i = 0$, справедливую для состояния равновесия при $P, T = \text{const}$, получаем (для реакции со стехиометрией (7.1.6)):

$$\ln \prod_i (C_i^{v_i})_{\text{равн}} = \ln K_C = -\frac{\sum v_i \mu_i'(T)}{RT}, \quad (10.2.3)$$

$$\prod_i (C_i^{v_i})_{\text{равн}} = K_C = \left(\frac{x_C^{v_C} x_D^{v_D}}{x_A^{v_A} x_B^{v_B}} \right)_{\text{равн}}. \quad (10.2.4)$$

В уравнениях (10.2.3) и (10.2.4) $v_i > 0$ для продуктов реакции и $v_i < 0$ для исходных веществ.

Свойства концентрационной константы равновесия K_C определяются свойствами химического потенциала $\mu'_i(T)$, поэтому *величина K_C не зависит от молярной концентрации реагентов и от давления, но зависит от температуры.* Для данной реакции $K_C = \text{const}$ при $T = \text{const}$.

Таким образом, химическое равновесие идеальных газовых реакций можно количественно описать с помощью трех констант равновесия: K_P , K_x и K_C . Выбор способа описания в каждом конкретном случае определяет экспериментатор, исходя из соображений удобства и имеющихся в наличии опытных данных. Если известно численное значение одной из констант, то легко найти величины других из соотношения

$$K_P = K_x P^{\Delta v} = K_C (RT)^{\Delta v}, \quad (10.2.5)$$

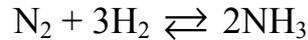
где Δv – изменение числа молей газа в результате протекания реакции.

При практическом использовании уравнений (10.2.5) давление P следует записывать в тех единицах измерения, в которых выражена величина K_P (атм, Па или мм рт. ст.); универсальная газовая постоянная R здесь равна $0,082 \text{ л} \cdot \text{атм}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

Для идеальной газовой реакции только K_P является термодинамической константой равновесия: $K_P \equiv K_a$. Поэтому только для K_P , но не для K_x и K_C , справедливо выражение (9.4.7), аналогичное формуле (10.1.5). Это объясняется тем, что для идеального газа $a_i = p_i$, но $a_i \neq x_i$ и $a_i \neq C_i$. Например, из уравнения (10.2.1) видно, что $-RT \ln K_x = \sum v_i \mu_i^*(T, P)$, но $\sum v_i \mu_i^*(T, P) \neq \Delta G_T^\circ$, так же как $\mu_i^*(T, P) \neq \mu_i^\circ(T)$, где $\mu_i^\circ(T)$ – химический потенциал идеального газа при стандартном давлении 1 атм.

При высоких давлениях реакционные газовые смеси не являются идеальными и для них величина K_P уже не является постоянной величиной при $T = \text{const}$, т. е. произведение (9.4.2) для равновесных давлений реальных газов – участников реакции уже *не является константой равновесия*: $\prod_i (p_i^{v_i})_{\text{равн}} \neq \text{const}$.

Так, например, для реакции синтеза аммиака



при $T = 730$ К величина $\prod (p_i^{v_i})_{\text{равн}} = p_{\text{NH}_3}^2 / (p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3)$ увеличивается при повышении давления от 1 до 300 атм более чем на 30%.

Таким образом, для описания химического равновесия с участием реальных газов следует пользоваться летучестями компонентов.

Зависимость химического потенциала реального газа от летучести дается формулой (8.4.1). Подставляя (8.4.1) в уравнение изотермы химической реакции (10.1.1) и записывая его для состояния химического равновесия, когда $\Delta G_T = 0$, получаем:

$$\ln \left(\frac{\prod_i f_i^{v_i} \text{ прод}}{\prod_j f_j^{v_j} \text{ исх}} \right)_{\text{равн}} = \ln K_f = - \frac{\sum v_i \mu_i^\circ(T)}{RT}, \quad (10.2.6)$$

$$K_f = \left(\frac{f_C^{v_C} f_D^{v_D}}{f_A^{v_A} f_B^{v_B}} \right)_{\text{равн}}, \quad (10.2.7)$$

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_f. \quad (10.2.8)$$

Для реальных газов K_f является термодинамической константой равновесия: $K_f \equiv K_a$. Поскольку величина $\mu_i^\circ(T)$ реального газа зависит от природы газа и температуры и не зависит от давления, *величина K_f не зависит от давления*. Для данной реакции K_f – *функция только температуры*. Так же как и K_p , K_f является безразмерной величиной (подробный комментарий по этому поводу см. в лекции 21 (тема 8.4)).

Тема 10.3. Константа химического равновесия гомогенных реакций, протекающих в растворах

Химический потенциал компонента идеального раствора определяется выражением (8.6.3) через молярную долю компонента, которая, как мы отметили в лекции 22, является активностью: $a_i = x_i$. Поэтому для описания равновесия в идеальных растворах мы можем применить общие соотношения (10.1.2)–(10.1.4), заменив в них активности реагентов их молярными долями. Получим:

$$\ln \left(\frac{\prod_i x_i^{v_i}_{\text{прод}}}{\prod_j x_j^{v_j}_{\text{исх}}} \right)_{\text{равн}} = - \frac{\sum v_i \mu_{i, \text{ж}}^{\circ}(T)}{RT}, \quad (10.3.1)$$

$$K_x = \left(\frac{\prod_i x_i^{v_i}_{\text{прод}}}{\prod_j x_j^{v_j}_{\text{исх}}} \right)_{\text{равн}}, \quad (10.3.2)$$

$$\ln K_x = - \frac{\sum v_i \mu_{i, \text{ж}}^{\circ}(T)}{RT}. \quad (10.3.3)$$

Константа химического равновесия K_x для идеальных жидких растворов является термодинамической константой равновесия: $K_x \equiv K_a$ и прямо связана со стандартной энергией Гиббса реакции ΔG_T° соотношением (10.1.5).

Поскольку стандартный химический потенциал $\mu_{i, \text{ж}}^{\circ}(T)$ компонента идеального раствора зависит только от его природы и температуры, но не зависит от молярной доли компонента в растворе, то величина K_x не зависит от молярной доли реагентов, а определяется только температурой и природой реакции. Очевидно, что K_x – безразмерная величина.

Для описания химического равновесия в идеальных растворах иногда удобнее пользоваться концентрационной константой равновесия K_C , выраженной через молярные концентрации реагентов C_i . Пусть в объеме V раствора содержится n_i молей i -го реагента. Тогда $C_i = n_i / V$, $x_i = n_i / \sum n_i$, откуда $x_i = C_i (V / \sum n_i)$. Подставляя последнее выражение в (10.3.2), получаем:

$$K_x = \left(\frac{\prod_i C_i^{v_i}_{\text{прод}}}{\prod_j C_j^{v_j}_{\text{исх}}} \right)_{\text{равн}} \left(\frac{V}{\sum n_i} \right)^{\Delta v} = K_C \left(\frac{V}{\sum n_i} \right)^{\Delta v}, \quad (10.3.4)$$

где Δv – изменение числа молей реагентов в результате протекания реакции: $\Delta v = \sum v_{i \text{ прод}} - \sum v_{j \text{ исх}}$.

Для реакции, стехиометрия которой выражается уравнением (7.1.6),

$$K_C = \left(\frac{C_C^{v_C} C_D^{v_D}}{C_A^{v_A} C_B^{v_B}} \right)_{\text{равн}} = K_x : \left(\frac{V}{\sum n_i} \right)^{v_C + v_D - v_A - v_B}. \quad (10.3.5)$$

Поскольку K_x и объем V – функции температуры, то и величина K_C для данной реакции, протекающей в идеальном растворе, зависит только от температуры, но не зависит от концентрации реагентов и от давления в реакционной системе.

В реальных жидких растворах величины K_x и K_C уже не будут постоянными при изменении состава реакционной системы, поэтому константу равновесия в таких реакционных системах выражают через активности реагентов. Химический потенциал компонента реального раствора выражается через активность с помощью уравнения (8.6.6). С учетом (8.6.6) выражение для термодинамической константы равновесия запишется следующим образом:

$$\ln \left(\frac{\prod_i a_i^{v_i} \text{ прод}}{\prod_j a_j^{v_j} \text{ исх}} \right)_{\text{равн}} = \ln K_a = - \frac{\sum v_i \mu_{i, ж}^{\circ}(T)}{RT}. \quad (10.3.6)$$

Для реакции, стехиометрия которой выражается уравнением (7.1.6) и которая протекает в реальных растворах,

$$K_a = \prod_i (a_i^{v_i})_{\text{равн}} = \left(\frac{a_C^{v_C} a_D^{v_D}}{a_A^{v_A} a_B^{v_B}} \right)_{\text{равн}}. \quad (10.3.7)$$

Поскольку стандартный химический потенциал $\mu_{i, ж}^{\circ}(T)$ компонента реального раствора зависит только от природы вещества и от температуры, но не зависит от активности, то величина K_a для данной реакции не зависит от активности реагентов в растворе и является постоянной при $T = \text{const}$.

Учитывая связь (8.6.7) между активностью компонента реального раствора и его молярной долей, уравнение (10.3.7) можно переписать следующим образом:

$$K_a = \left(\frac{x_C^{v_C} x_D^{v_D} \gamma_C^{v_C} \gamma_D^{v_D}}{x_A^{v_A} x_B^{v_B} \gamma_A^{v_A} \gamma_B^{v_B}} \right)_{\text{равн}} = K_x K_{\gamma}. \quad (10.3.8)$$

Здесь K_x уже не является константой химического равновесия, так как зависит от величин молярных долей реагентов. K_{γ} также не является константой равновесия, хотя и имеет аналогичную форму записи.

Как видно из (10.3.8), расчет химических равновесий реакций, протекающих в реальных растворах, невозможен без знания коэффициентов активности γ_i реагентов. В свою очередь, γ_i являются сложными функциями температуры, давления и состава реального раствора. Для того чтобы найти γ_i , требуется кропотливый и трудоемкий эксперимент. Поэтому коэффициенты активности компонентов реальных растворов – не всегда доступные термодинамические характеристики. Строгий расчет равновесного состава возможен лишь для отдельных, наиболее простых классов реальных растворов. При расчетах обычно вводят ряд упрощающих предположений.

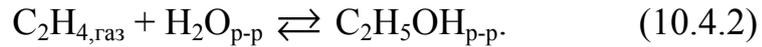
Например, в предельно разбавленных растворах связь между γ_i растворенного вещества (но не растворителя!) и составом раствора достаточно проста, поэтому активности всех реагентов системы пропорциональны с одинаковой степенью пропорциональности их молярным долям. В этом случае величина K_x в уравнении (10.3.8) оказывается постоянной величиной, не зависящей от x_i . Такие *очень разбавленные реальные растворы считают условно идеальными* и для расчета равновесий в них пользуются константами либо K_C . Связь между ними дается уравнениями (10.3.4) или (10.3.5), как для истинно идеального раствора. Фактически, при этом принимается, что $a_i \approx x_i$, а $\gamma_i \approx 1$. Для растворенных веществ, по отношению к которым реальный раствор является предельно разбавленным, можно также принять, что $a_i \approx C_i$ или $a_i \approx m_i$ (m_i – молярная концентрация растворенного вещества, измеряемая в молях на 1 кг растворителя). В таких сильно разбавленных реальных растворах, когда $x_i \rightarrow 0$, можно считать, кроме того, что молярная и молярная концентрации вещества совпадают: $m_i \approx C_i$.

ЛЕКЦИЯ 28

Тема 10.4. Константа химического равновесия гетерогенных реакций

Гетерогенными называются такие реакции, в которых реагирующие вещества находятся в разных фазах, например





Твердые (а иногда и жидкие) фазы могут быть практически чистыми индивидуальными соединениями, как в реакции (10.4.1), либо представлять собой гомогенную смесь двух или более веществ, т. е. являться растворами, как в реакции (10.4.2), где образующийся этанол растворяется в воде.

Общие термодинамические критерии химического равновесия $\Delta G_T = 0$ (7.2.1) и $\sum v_i \mu_i = 0$ (9.1.8) для гетерогенной реакции можно детализировать, разбив сумму химических потенциалов на три слагаемых:

$$\sum v_i \mu_i = \sum v_j \mu_j + \sum v_k \mu_k + \sum v_s \mu_s = 0. \quad (10.4.3)$$

Индексы «*j*» здесь соответствуют газообразным реагентам; «*k*» – чистым индивидуальным конденсированным веществам (твердым или жидким); «*s*» – веществам, которые являются компонентами жидких или твердых растворов.

Значения μ_j для любого газа (идеального или реального) определяются уравнением (8.4.4), μ_k для чистого конденсированного вещества – выражением (8.5.4), μ_s для компонента реального или идеального раствора – уравнением (8.6.6). Подставляя в сумму (10.4.3) значения химических потенциалов, выраженные через активности веществ в соответствии с (8.4.4), (8.5.4) и (8.6.6), получаем:

$$\begin{aligned} & \sum v_j \mu_j^\circ(T) + \sum v_k \mu_k^\circ(T) + \\ & + \sum v_s \mu_s^\circ(T, p) + RT \left(\sum v_j \ln a_j + \sum v_k \ln a_k + \sum v_s \ln a_s \right) = 0, \end{aligned}$$

или, заменив суммы логарифмов логарифмами произведений:

$$\begin{aligned} & \ln \prod_j a_j^{v_j} + \ln \prod_k a_k^{v_k} + \ln \prod_s a_s^{v_s} = \ln \prod_{j, k, s} (a_j^{v_j} a_k^{v_k} a_s^{v_s}) = \\ & = - \frac{\sum v_j \mu_j^\circ(T) + \sum v_k \mu_k^\circ(T) + \sum v_s \mu_s^\circ(T, p)}{RT}. \end{aligned}$$

Обозначим произведение активностей веществ через K_a , а стехиометрическую сумму стандартных химических потенциалов – через $F(T, p)$. Тогда

$$\prod_{j, k, s} (a_j^{v_j} a_k^{v_k} a_s^{v_s}) = K_a, \quad (10.4.4)$$

$$\ln K_a = -\frac{F(T, p)}{RT}. \quad (10.4.5)$$

Функция $F(T, p)$ зависит от природы реагентов (это влияние определяется стандартными химическими потенциалами веществ), температуры и давления, но не зависит от активностей веществ, поэтому и K_a имеет такие же свойства. Если реакция протекает при неизменных температуре и давлении, то K_a является постоянной величиной.

K_a в уравнениях (10.4.4) и (10.4.5) является **термодинамической константой химического равновесия** гетерогенной реакции.

Влияние давления на функцию F и, следовательно, на K_a проявляется через влияние давления на величину стандартного химического потенциала $\mu_s^\circ(T, p)$ компонентов раствора. Как мы уже отмечали в лекции 22 (тема 8.6), это влияние существенно только при больших давлениях. Для многих случаев, когда реакция протекает при не слишком больших давлениях, зависимостью μ_s° от давления можно пренебречь и считать, что $\mu_s^\circ \approx \mu_s^\circ(T)$. Тогда правая часть уравнения (10.4.5) запишется по-другому:

$$\ln K_a = -\frac{F(T)}{RT}. \quad (10.4.6)$$

Это означает, что при не слишком больших давлениях величина K_a гетерогенной реакции с участием индивидуальных конденсированных веществ и веществ, находящихся в растворе, зависит только от температуры и природы реакции.

Отметим, что вывод уравнений (10.4.4) и (10.4.5) для K_a гетерогенной реакции не содержит в себе ничего принципиально нового по сравнению с выводом самого общего выражения (10.1.4) для термодинамической константы равновесия *любой реакции* или выражений (9.4.4) и (10.2.6) для констант равновесия K_p и K_f гомогенных реакций с участием газов. Мы лишь сделали акцент на разных фазовых состояниях реагентов. Поэтому прежде чем расширить наши представления о константе равновесия гетерогенной реакции, полезно еще раз внимательно перечитать материал, изложенный в темах 9.4, 9.5, 10.1 и 10.2 о термодинамических константах равновесия K_p , K_f и K_a , их свойствах, связи со стандартной энергией Гиббса ΔG° и правилах записи. Все это в равной степени относится и к K_a гетерогенной реакции в уравнении (10.4.6).

Теперь рассмотрим подробнее, как записывается выражение (10.4.4) для разных типов гетерогенных реакций:

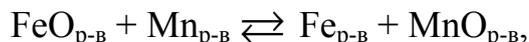
1. Величина активности a_j газообразных реагентов заменяется их парциальными давлениями p_j (если давление в реакционной системе невелико и газы ведут себя подобно идеальным) либо их летучестями f_j (при больших давлениях, когда существенны отклонения от идеальности).

2. Если конденсированными фазами являются твердые или жидкие растворы, в выражении (10.4.4) для K_a взамен a_s записывают молярные доли x_s реагентов (идеальные растворы) либо оставляют активности a_s (реальные растворы).

Так, например, для гетерогенной реакции (10.4.2) образования этанола из этилена и воды, идущей при высоких давлениях (около 100 атм)

$$K_a = \frac{a_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{f_{\text{C}_2\text{H}_4} a_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Другой пример – гетерогенная реакция



протекающая в расплаве при $T = 1600\text{--}1700^\circ\text{C}$. Исходные реагенты и продукты реакции образуют два расплава, которые не смешиваются между собой: расплав оксидов FeO и MnO и расплав металлов Fe и Mn. Изучение свойств этих расплавов показало, что они являются идеальными растворами. Поэтому для данной реакции активности реагентов совпадают по смыслу с молярными долями и

$$K_a = K_x = \frac{x_{\text{Fe}} x_{\text{MnO}}}{x_{\text{FeO}} x_{\text{Mn}}}.$$

3. Если участники реакции представляют собой чистые индивидуальные твердые или жидкие вещества, то их активность при обычных, не очень высоких давлениях равна единице при любой температуре (подробно см. тему 8.5). Поэтому в выражении (10.4.4) для K_a активности a_k не записываются. Например, для всех реакций термической диссоциации карбонатов, сульфидов и многих оксидов металлов, кристаллогидратов солей, которые протекают при давлении, близком к атмосферному, $K_a = K_p$. Так, для реакции разложения гексагидрата хлорида кальция



$$K_a = K_p = p_{\text{H}_2\text{O}}^2.$$

Таким образом, нелетучие и нерастворимые конденсированные фазы не влияют на состояние равновесия, потому что изменение их масс в результате реакции не приводит к изменению состава этих фаз (чистые индивидуальные твердые или жидкие вещества – фазы постоянного состава!). В случае веществ, находящихся в газовой фазе или в растворе, ситуация принципиально другая: частичное исчезновение или образование этих веществ *изменяет составы газовой фазы и раствора*. Следовательно, изменяются величины парциальных давлений газов и величины молярных долей (активностей) реагентов в растворе. Очевидно, что эти *переменные* характеристики определяют состояние химического равновесия и поэтому фигурируют в выражениях для K_a .

4. Могут быть случаи, когда гетерогенная реакция с участием индивидуальных конденсированных фаз протекает при больших давлениях (десятки и сотни атмосфер). Тогда, как уже отмечалось, активности твердых и жидких веществ нельзя принимать равными единице, а следует рассчитывать по уравнению (8.5.6), которое учитывает зависимость активности от давления. В лекции 21 в качестве примера такого расчета приведено вычисление активности оксида серебра, разлагающегося на простые вещества в соответствии с уравнением (10.4.1) при $T = 757$ К. Давление разложения оксида Ag_2O достигает при указанной температуре 323 атм, а активность Ag_2O равна 1,183. Аналогично, зная молярный объем серебра, можно по формуле (10.4.1) найти также активность Ag . При таком большом давлении кислород уже не является идеальным газом: $a_{\text{O}_2} = f_{\text{O}_2}$. Следовательно, для реакции (10.4.1) в этих условиях

$$K_a = K_{a,f} = \frac{a_{\text{Ag}}^2 f_{\text{O}_2}^2}{a_{\text{Ag}_2\text{O}}}.$$

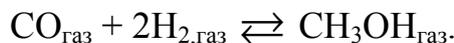
5. Для гетерогенных реакций, в которых ни одно из веществ не находится в газообразном состоянии и отсутствуют растворы (жидкие или твердые), остаются только индивидуальные конденсированные соединения постоянного состава. Для всех них $a_k = 1$

и выражение (10.4.4) для K_a обращается в единицу. Следовательно, для таких гетерогенных реакций константа равновесия теряет физический смысл.

Тема 10.5. Расчет равновесного состава реакционной системы

Найдя тем или иным способом константу равновесия, можно определить равновесный состав реакционной системы, равновесную степень превращения исходных веществ и равновесный выход продуктов реакции. Надо ли говорить, насколько важна эта задача для технологов? Поэтому далее мы рассмотрим и прокомментируем несколько примеров, которые помогут усвоить основные подходы к решению отмеченной проблемы и, кроме того, покажут, как применять материал предыдущих тем к конкретному химическому равновесию.

Пример 10.5.1. Найти равновесный выход метанола при температуре 390°C и $P = 300$ атм по реакции



Исходная реакционная смесь содержала 1 моль CO и 2 моль H_2 . При данной температуре $K_a = K_f = 1,43 \cdot 10^{-5}$ (атм⁻²). Коэффициенты активности газов при данных давлении и температуре равны: $\gamma_{\text{CO}} = 1,143$; $\gamma_{\text{H}_2} = 1,103$; $\gamma_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,604$.

Решение. При таком высоком давлении газы нельзя считать идеальными, поэтому термодинамическая константа равновесия должна быть выражена через летучести веществ в соответствии с уравнением (10.2.7)

$$K_f = \frac{f_{\text{CH}_3\text{OH}}}{f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2}^2}.$$

Далее, согласно выражению (8.4.3), перейдем от летучести реагентов к их парциальным давлениям:

$$K_f = \frac{\gamma_{\text{CH}_3\text{OH}}}{\gamma_{\text{CO}} \gamma_{\text{H}_2}^2} \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^2} = K_\gamma \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^2}. \quad (10.5.1)$$

По уравнению (10.5.1) уже можно определять равновесный состав реакционной смеси.

Возможен следующий ход решения. Равновесное содержание каждого вещества в молях (n_i) выразим через начальное количество молей вещества (n_{0i}) и то количество молей, которое изменилось в результате протекания реакции (Δn_i). Схема расчета такова.

Вещество	CO	H ₂	CH ₃ OH
n_{0i}	1	2	0
Δn_i	y	$2y$	y
n_i	$1 - y$	$2 - 2y$	y

Общее число молей $\sum n_i$ в равновесной смеси: $\sum n_i = n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1 - y + 2 - 2y + y = 3 - 2y$.

Молярная доля газа x_i в равновесной смеси может быть выражена двумя способами – через числа молей:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (10.5.2)$$

и парциальные давления p_i реагентов:

$$x_i = \frac{p_i}{P}, \quad (10.5.3)$$

где P – общее давление реакционной системы.

Из двух последних соотношений вытекает, что

$$p_i = x_i P = \frac{n_i P}{\sum n_i}. \quad (10.5.4)$$

Подставляя (10.5.4) в (10.5.1), получаем окончательное выражение для K_f :

$$K_f = K_\gamma \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}}}{n_{\text{CO}} n_{\text{H}_2}^2} \left(\frac{P}{\sum n_i} \right)^{-2}. \quad (10.5.5)$$

$$\text{Далее, } 1,43 \cdot 10^{-5} = 0,434 \cdot \frac{y}{(1-y) \cdot (2-2y)^2} \cdot \left(\frac{300}{3-2y} \right)^{-2}.$$

Остается решить это уравнение аналитическим или графическим методом. Результат: $y = 0,45$ моль. Следовательно, молярная

доля метанола в равновесной смеси, или его равновесный выход в молярных процентах, равен:

$$x_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{y}{3-2y} = \frac{0,45}{3-0,9} = 0,21 \quad (21\%).$$

Комментарий.

1. Нетрудно видеть, что уравнение (10.5.5) в самом общем виде для любой гомогенной газовой реакции со стехиометрическим уравнением (7.1.6) имеет вид

$$K_f = K_\gamma \frac{n_C^{v_C} n_D^{v_D}}{n_A^{v_A} n_B^{v_B}} \left(\frac{P}{\sum n_i} \right)^{\Delta v},$$

где n_i – равновесное число молей компонента газовой смеси; Δv – изменение числа молей газообразных веществ в результате химической реакции: $\Delta v = v_C + v_D - v_A - v_B$.

В более компактной форме

$$K_f = K_\gamma K_n \left(\frac{P}{\sum n_i} \right)^{\Delta v}. \quad (10.5.6)$$

Величина K_n в соотношении (10.5.6) – просто удобная форма записи громоздкой дроби и, разумеется, не имеет смысла константы равновесия (так же как и K_γ).

Последнее уравнение удобно использовать для расчета равновесного состава реакционной газовой смеси, находящейся при высоком давлении. При этом в наличии должна быть следующая информация, полученная тем или иным способом:

- величина K_f при температуре реакции;
- коэффициенты активности реальных газов γ_i ;
- общее равновесное давление P ;
- первоначально взятое количество молей веществ n_{0i} , т. е. начальный состав реакционной смеси.

Если все эти данные имеются, остается только составить схему расчета равновесного числа молей n_i в соответствии с уравнением реакции, как это и сделано в рассмотренном примере.

2. Очень часто по условиям эксперимента известны не первоначально взятые числа молей реагентов, а их начальные давления p_{0i} . В этом случае расчет равновесного состава ведется через

парциальные давления реагентов, но логика решения задачи принципиально не меняется.

Возьмем общее выражение (10.2.7) для K_f реакции со стехиометрией (7.1.6) и раскроем его в соответствии с (8.4.3), перейдя от летучести к парциальным давлениям (точно так же, как это было сделано в данном примере для конкретной реакции получения метанола):

$$K_f = \frac{\gamma_C^{\nu_C} \gamma_D^{\nu_D}}{\gamma_A^{\nu_A} \gamma_B^{\nu_B}} \frac{p_C^{\nu_C} p_D^{\nu_D}}{p_A^{\nu_A} p_B^{\nu_B}} = K_\gamma K_P. \quad (10.5.7)$$

Здесь K_P ни в коем случае не является константой химического равновесия, а всего лишь удобным способом записи отношения произведений равновесных парциальных давлений реагентов.

Пусть в исходной реакционной смеси метанол по-прежнему отсутствует, а парциальные давления исходных веществ будут соответственно равны $p_{0\text{CO}}$ и $p_{0\text{H}_2}$. Составим схему расчета равновесных парциальных давлений p_i . Расход веществ к моменту установления равновесия обозначим через Δp_i .

Вещество	CO	H ₂	CH ₃ OH
p_{0i}	$p_{0\text{CO}}$	$p_{0\text{H}_2}$	0
Δp_i	y	$2y$	y
p_i	$p_{0\text{CO}} - y$	$p_{0\text{H}_2} - 2y$	y

Подставим равновесные давления реагентов в (10.5.7) с учетом стехиометрии нашей реакции, получим:

$$K_f = K_\gamma \frac{y}{(p_{0\text{CO}} - y)(p_{0\text{H}_2} - 2y)^2}.$$

Подставляя в последнее выражение известные значения K_f и K_γ , находим $\Delta p_i = y$, а затем – равновесные парциальные давления реагентов p_i . Равновесный выход метанола считаем по уравнению (10.5.3) для молярной доли:

$$x_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{\sum p_i} = \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P}.$$

3. Если реакция протекает при невысоких давлениях, то $K_a = K_P$, а $K_\gamma = 1$, так как газы в этом случае ведут себя как идеальные и их

коэффициенты активности γ_i равны единице. В этом случае ход расчета равновесного состава, оставаясь принципиально тем же, существенно упрощается: в уравнениях (10.5.6) и (10.5.7) исчезает множитель K_γ , а константа равновесия K_f обращается в константу равновесия K_p .

Пример 10.5.2. Пользуясь справочными данными по стандартным термодинамическим характеристикам веществ [15, табл. 44], рассчитать при температуре 250°C общее равновесное давление и парциальное давление аммиака в равновесной гетерогенной системе



Решение. Будем считать продукты разложения хлорида аммония идеальными газами, поэтому запишем выражение для K_p реакции: $K_p = p_{\text{NH}_3} p_{\text{HCl}}$. Из уравнения реакции вытекает, что $p_{\text{NH}_3} = p_{\text{HCl}}$, а поскольку $P_{\text{общ}} = p_{\text{NH}_3} + p_{\text{HCl}}$, то $p_{\text{NH}_3} = P_{\text{общ}} / 2$. Отсюда

$$K_p = p_{\text{NH}_3}^2 = \frac{P_{\text{общ}}^2}{4}. \quad (10.5.8)$$

Последнее выражение позволяет рассчитать общее давление газов и парциальное давление аммиака в состоянии равновесия, если известна величина K_p .

Для расчета K_p воспользуемся соотношением (9.4.7), которое дает связь между термодинамическими характеристиками реагирующих веществ и константой равновесия: $\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p$. Чтобы найти величину ΔG_T° , воспользуемся формулами (3.2.7), (4.4.6), (4.4.10), (6.3.2) и (6.3.3):

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ;$$

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta c_{p, 298}^\circ (T - 298);$$

$$\Delta H_{298}^\circ = \sum v_i \Delta H_{f, 298, i}^\circ;$$

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \Delta c_{p, 298, i}^\circ \ln \frac{T}{298};$$

$$\Delta S_{298}^\circ = \sum v_i S_{298, i}^\circ;$$

$$\Delta c_{p, 298}^\circ = \sum v_i c_{p, 298, i}^\circ.$$

10. Константа химического равновесия и ее свойства

Здесь ΔH_{298}° и ΔH_T° – тепловые эффекты реакции; ΔS_T° и ΔS_{298}° – изменения энтропии реакции при стандартной и любой другой температуре T соответственно; $\Delta H_{f, 298, i}^\circ$ – стандартная теплота образования; $S_{298, i}^\circ$ – абсолютная стандартная энтропия; $c_{p, 298, i}^\circ$ – стандартная изобарическая теплоемкость соединения.

Полагаем, что теплоемкость веществ – участников реакции не зависит от температуры.

Численные значения термодинамических величин реагирующих веществ, взятые из табл. 44 справочника [15], приведены ниже.

Термодинамические характеристики вещества	NH ₄ Cl	NH ₃	HCl
$\Delta H_{f, 298}^\circ$, кДж/моль	-314,22	-45,94	-92,31
S_{298}° , Дж/(моль · К)	95,81	192,66	186,79
$c_{p, 298}^\circ$, Дж/(моль · К)	84,10	35,16	29,14

$$\Delta H_{298}^\circ = -92,31 - 45,94 + 314,22 = 175,97 \text{ кДж};$$

$$\Delta S_{298}^\circ = 186,79 + 192,66 - 95,81 = 283,64 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta c_{p, 298}^\circ = 29,14 + 35,16 - 84,10 = -19,80 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta H_{523}^\circ = 175\,970 - 19,80 \cdot (523 - 298) = 171\,515 \text{ Дж};$$

$$\Delta S_{523}^\circ = 283,64 - 19,80 \ln\left(\frac{523}{298}\right) = 272,50 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta G_{523}^\circ = 171\,515 - 523 \cdot 272,50 = 28\,996 \text{ Дж};$$

$$\ln K_P = \left[-\frac{28\,996}{8,314 \cdot 523} \right] = 6,67 \text{ и } K_P = 1,27 \cdot 10^{-3} \text{ (атм)}.$$

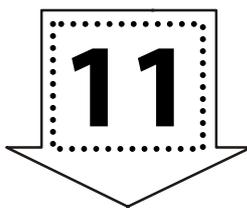
Единицы измерения давления, стоящие в скобках у численного значения *безразмерной* константы равновесия, напоминают о том, что эта величина соответствует давлениям реагирующих веществ, измеренным в атмосферах.

Далее по формуле (10.5.8) находим:

$$P_{\text{общ}} = \sqrt{4K_P} = \sqrt{4 \cdot 1,27 \cdot 10^{-3}} = 0,071 \text{ атм} = 54,2 \text{ мм рт. ст.},$$

$$p_{\text{NH}_3} = \frac{54,2}{2} = 27,1 \text{ мм рт. ст.}$$

К о м м е н т а р и й. Рассмотренный пример – хорошая иллюстрация практического применения соотношения (9.4.7). Термодинамическая модель описания химического равновесия, лежащая в основе этого чрезвычайно важного уравнения, позволяет рассчитывать равновесные характеристики реакции (константу равновесия, общее давление, парциальные давления или концентрацию реагентов, степень превращения исходных веществ, выход продуктов и др.), не прибегая к сложным и трудоемким экспериментам. Разумеется, для таких расчетов необходимы данные о теплоте образования, энтропии и теплоемкости веществ, полученные тем или иным способом.



ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ И ВЕЛИЧИНУ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ

ЛЕКЦИЯ 29

Тема 11.1. Принцип подвижного равновесия (принцип Ле Шателье)

Рассмотрим многокомпонентную систему, свойства которой определяются давлением P , температурой T и химическими переменными $n_1, n_2, n_3, \dots, n_k$, где n_i – число молей i -го компонента.

Будем считать, что никакие внешние поля на систему не действуют.

Пусть система находится в состоянии химического равновесия, тогда в соответствии с критерием (7.2.1) $\Delta G = 0$, или $G = G_{\text{мин}}$:

$$\Delta G(P, T, n_1, n_2, n_3, \dots, n_k) = 0, \quad (11.1.1)$$

$$G(P, T, n_1, n_2, n_3, \dots, n_k) = G_{\text{мин}}. \quad (11.1.2)$$

Выражения (11.1.1) и (11.1.2) носят совершенно общий характер, поэтому их можно применить и к обратимой реакции (7.1.6):

$$\Delta G(P, T, n_A, n_B, n_C, n_D) = 0, \quad (11.1.3)$$

$$G(P, T, n_A, n_B, n_C, n_D) = G_{\text{мин}}. \quad (11.1.4)$$

Последние два уравнения означают, что если наша реакционная система достигла при постоянных P и T и некотором химическом составе равновесного состояния, то величина энергии Гиббса системы достигла своего экстремального значения (минимума) и далее перестает изменяться.

Нашу равновесную систему можно подвергнуть следующим видам воздействий, или возмущений:

– механическому воздействию, т. е. изменить давление, действующее на систему (при постоянном объеме системы). Заметим, что давление – это параметр состояния, который равен силе, дей-

ствующей в системе на единицу площади поверхности перпендикулярно к поверхности, так что изменение давления – это, действительно, механическое воздействие на систему;

– тепловому воздействию (путем подвода или отбора теплоты);
– химическому воздействию (путем добавления или отбора тех или иных веществ).

Результатом этих возмущений будут соответственно изменения давления, температуры и концентрации (активности) веществ.

Цель термодинамической теории состоит в том, чтобы предсказать реакцию, или отклик равновесной системы, на внешние возмущения. Термодинамику вообще можно определить как науку о взаимосвязи между изменениями классических физико-химических параметров: давлением (объемом), температурой и химическим составом.

Различные термодинамические соотношения по-разному решают эту задачу, определяя и характер, и величину изменения параметров системы. Однако для этого необходимо иметь набор тех или иных экспериментальных данных, что иногда затрудняет применение строгих термодинамических уравнений.

К счастью, в термодинамике существует некоторое утверждение, или правило, которое позволяет без предварительных вычислений легко предсказать, в каком направлении система отреагирует на изменение того или иного параметра. Это положение носит название *принципа Ле Шателье* (1884) и формулируется следующим образом: *при заданном изменении одной из переменных равновесной системы другие переменные этой системы вынужденно изменяются так, чтобы их изменение ослабило действие первого изменения.*

Либо по-другому: *если система находится в состоянии равновесия, то при внешнем воздействии на систему она переходит в новое равновесное состояние, в котором эффект внешнего воздействия ослабляется.*

Обе приведенные формулировки эквивалентны.

Поскольку равновесная система как бы внутренне *сопротивляется* внешнему воздействию, можно говорить, что она *ограничивает* действие возмущающего фактора, выводящего ее из состояния равновесия.

Принцип Ле Шателье вытекает из второго закона термодинамики и является частным случаем более общего подхода к описанию

11. Влияние различных факторов на смещение химического равновесия

термодинамических систем, выведенных из состояния равновесия. Этот подход включает в себя совокупность так называемых *теорем ограничения*, рассмотрение которых выходит за рамки нашего курса лекций.

Рассмотрим применимость принципа Ле Шателье к конкретным ситуациям, которые всегда имеют место при описании обратимых химических реакций.

Пример 11.1.1. Пусть при $P, T = \text{const}$ протекает процесс испарения воды:



Что произойдет с равновесием в данной системе: 1) при повышении температуры и 2) понижении давления?

Решение. 1. Внешнее возмущение заключается в увеличении температуры, поэтому откликом системы на это возмущение должно быть снижение температуры.

Каким образом температура может быть понижена? Наша реакционная система обладает только одной внутренней возможностью для этого – путем смещения равновесия в сторону процесса парообразования, идущего с поглощением теплоты. Следовательно, система перейдет в новое состояние равновесия между жидкой водой и ее насыщенным паром, в котором давление насыщенного пара окажется больше по сравнению с первоначальным.

2. Поскольку возмущение заключается в понижении давления, система откликнется на него повышением давления. Такое противодействие возможно только при смещении равновесия в сторону водяного пара. Следовательно, при понижении давления в системе давление насыщенного пара над жидкостью увеличивается.

Пример 11.1.2. Как следует изменить в равновесной реакционной системе: 1) температуру и 2) давление



для смещения равновесия в сторону продуктов реакции?

Решение. 1. Как подавляющее большинство процессов диссоциации, реакция (11.1.6) является эндотермической: $\Delta H > 0$. Смещение равновесия в сторону продуктов реакции означает усиление

процесса, идущего с поглощением тепла (т. е. с понижением температуры). Следовательно, если мы хотим, чтобы откликом системы на внешнее возмущение явилось понижение температуры, реакцию следует проводить при повышенной температуре.

2. Допустим, что внешним возмущением системы будет увеличение давления. В соответствии с принципом Ле Шателье система должна отреагировать на это возмущение уменьшением давления.

Однако имеет ли наша система внутренние возможности для такого компенсирующего отклика? Стехиометрия реакции и фазовые состояния реагентов таковы, что реакция протекает без изменения объема. Поэтому, если бы равновесие каким-либо образом сместилось вправо (или влево), это никак не повлияло бы на величину давления в системе.

Таким образом, мы приходим к выводу: в силу своей химической природы реакция (11.1.6) не имеет возможности для компенсирующего противодействия повышению (равно как и понижению) давления. Следовательно, равновесие (11.1.6) при любом изменении давления не сместится и выход продуктов диссоциации не увеличится.

Пример 11.1.3. В каком направлении сместится равновесие (11.1.6) при добавлении в реакционную систему некоторого количества HCl при постоянных объеме и температуре?

Решение. По условию наша реакция протекает изохорно-изотермически. Поэтому при добавлении в замкнутый реакционный сосуд HCl его парциальное давление (или концентрация) повысится.

Итак, внешнее возмущение заключается в увеличении концентрации исходного реагента, следовательно, откликом системы должно быть ее уменьшение. Это произойдет, если новое состояние равновесия будет отличаться меньшим содержанием исходного вещества и большим – продуктов реакции. Следовательно, равновесие сместится вправо.

Пример 11.1.4. При стандартном давлении и некоторой температуре, которая называется нормальной температурой плавления, установилось гетерогенное равновесие между твердой и жидкой фазами вещества А: $A_{\text{тв}} \rightleftharpoons A_{\text{ж}}$. Что произойдет при изотермическом повышении давления в этой системе?

11. Влияние различных факторов на смещение химического равновесия

Решение. Известно, что подавляющее большинство веществ в жидком состоянии имеет меньшую плотность по сравнению с плотностью в твердой фазе. Самым известным исключением из этой общей закономерности является вода.

Итак, процесс плавления большинства веществ сопровождается увеличением их молярного объема: $\Delta V_{\text{пл}} = (V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}}) > 0$. На сжатие плавящегося вещества без изменения его температуры равновесная система должна ответить снижением давления, а это возможно только в том случае, если объем системы уменьшится. Следовательно, равновесие сместится в сторону твердого вещества, жидкость затвердеет при данной температуре. Это означает, что для того чтобы расплавить вещество при повышенном давлении, необходимо и температуру увеличить. Новое состояние равновесия установится уже при более высоких давлении и температуре. Известная закономерность: температура плавления подавляющего большинства веществ с ростом давления повышается.

Комментарий к примерам 11.1.1–11.1.4.

Частные выводы, сделанные в рассмотренных примерах, можно обобщить следующим образом.

1. При повышении температуры равновесие обратимых химических реакций, протекающих при постоянном давлении, смещается в сторону реакции, идущей с *поглощением теплоты*, так как при этом достигается компенсирующее изменение температуры, а именно ее понижение.

2. Если тепловой эффект реакции (независимо от его знака) очень мал ($\Delta H \approx 0$), то не следует пытаться сместить равновесие такой реакции путем повышения или понижения температуры: такие системы не имеют внутренних резервов для заметного компенсирующего отклика на внешнее воздействие, вызванное изменением температуры.

3. При повышении общего давления в системе, находящейся при постоянных P и T , равновесие смещается в сторону реакции, идущей с *уменьшением объема* ΔV , так как при этом достигается компенсирующее изменение давления – его понижение. Чем больше абсолютная величина ΔV , тем сильнее влияние давления на смещение равновесия, и наоборот.

Например, степень влияния повышения давления на гетерогенное равновесие между твердым и жидким веществом очень ма-

ла, так как очень мало (порядка нескольких кубических сантиметров) изменение молярного объема при плавлении. Поэтому для изменения температуры плавления вещества всего на один градус требуется повышение давления в среднем на десятки и даже сотни атмосфер. С другой стороны, изменение молярного объема в процессе парообразования вещества неизмеримо больше – десятки литров, и поэтому процессы сублимации и испарения очень чувствительны к изменению давления.

4. Для реакций, в которых, помимо других веществ, участвуют газы, изменение объема фактически определяется разностью между суммой молярных объемов газообразных продуктов реакции и молярных объемов исходных газов с учетом их стехиометрии. Твердые и жидкие реагенты практически не влияют на изменение объема в результате протекания реакции, так как их молярные объемы существенно меньше по сравнению с молярными объемами газов. Поэтому знак изменения объема ΔV в таких реакциях легко определить по знаку $\Delta \nu$ – изменения числа молей газообразных веществ в результате протекания реакции. Повышение давления в таких реакционных системах смещает равновесие в сторону реакции, идущей с *уменьшением числа молей газообразных веществ*.

5. Если обратимая реакция при $P, T = \text{const}$ протекает без изменения объема, то любое изменение внешнего давления в системе не приводит к смещению равновесия, так как такая реакция не имеет внутренних возможностей для компенсирующего отклика на внешнее возмущение.

6. Если обратимая реакция с участием газообразных веществ протекает без изменения числа газовых молей ($\Delta \nu = 0$), то давление не влияет на смещение равновесия реакции. Однако *это правило выполняется только для идеальных газов*. Для реальных газов равновесие реакций с $\Delta \nu = 0$ может быть чувствительно к изменению давления, так как изменение объема таких реакций при очень высоких давлениях может оказаться не равным нулю (см. тему 11.3).

7. Добавление в равновесную реакцию систему при $V, T = \text{const}$ исходных реагентов смещает равновесие вправо; добавление продуктов реакции смещает равновесие влево. В реакцию вступает только часть внесенного количества вещества. При этом, если речь идет о газообразных веществах, для которых изменение их количества в изохорно-изотермических условиях равносильно изменению их

парциального давления, не имеет значения, как протекает реакция – с увеличением, уменьшением или без изменения числа газовых молей.

Данное утверждение справедливо только для изохорно-изотермических условий. Если реакция протекает при $P, T = \text{const}$, то введение в нее дополнительного количества того или иного газа оказывает на равновесную смесь другое, более сложное влияние. Подробный анализ этого вопроса, выходящего за рамки данного пособия, можно найти в учебнике по химической термодинамике И. Пригожина и Р. Дефэй [12].

Принцип Ле Шателье очень полезен для быстрого предсказания *характера (направления)* изменения того или иного параметра при вмешательстве извне в равновесную систему. Его применение не требует от химика-технолога знания какой-либо дополнительной информации о термодинамических свойствах исследуемой системы. Поэтому принцип подвижного равновесия широко используется при управлении химическим равновесием.

Принцип Ле Шателье применим также к равновесным системам, находящимся в электрическом поле, поле тяготения, под воздействием изменений площади поверхности фаз (ультрамикрорегетерогенные системы) и др.

Для того чтобы определить не только направление, но и *величину изменения равновесных параметров* (P, T , химический состав) при внешнем воздействии на систему, необходимо использовать термодинамические соотношения, дающие связь между этими параметрами и некоторыми характеристиками термодинамических реакций. Эти вопросы рассматриваются в следующих темах лекционного курса.

Тема 11.2. Зависимость константы химического равновесия от температуры. Уравнение изобары Вант-Гоффа

Из фундаментального уравнения (10.1.4) для термодинамической константы химического равновесия K_a следует, что для любой реакции величина K_a зависит от температуры. Вид этой зависимости дается выражением

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}. \quad (11.2.1)$$

Вывод уравнения (11.2.1) можно найти, например, в учебнике по физической химии А. Г. Стромберга и Д. П. Семченко [1] на с. 122.

Уравнение (11.2.1) называют **уравнением изобары Вант-Гоффа** (1885). Оно носит общий характер и справедливо для любых реакций (гомогенных и гетерогенных), а также для фазовых равновесий (процессов испарения, сублимации, плавления и др.).

Для гомогенных и гетерогенных реакций, протекающих с участием идеальных газов и индивидуальных конденсированных веществ, $K_a = K_p$, и поэтому

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}. \quad (11.2.2)$$

В уравнениях (11.2.1) и (11.2.2) ΔH° – тепловой эффект реакции при стандартном давлении $P^\circ = 1$ атм. Впрочем, поскольку величина ΔH (как и сама энтальпия H отдельного вещества) практически не зависит от давления, в (11.2.1) и (11.2.2) символ стандартного изменения энтальпии « $^\circ$ » можно опустить.

Уравнение изобары Вант-Гоффа является термодинамическим обоснованием принципа Ле Шателье применительно к влиянию температуры на химическое равновесие.

Из него следует, что влияние температуры на величину K_a (K_p) определяется знаком и величиной теплового эффекта реакции. При этом знак ΔH определяет *направление*, в котором изменяется константа равновесия, а абсолютное значение ΔH определяет *степень* изменения K_a или K_p .

Если $\Delta H > 0$, то производная $(d \ln K_a / dT) > 0$ и при повышении температуры ($dT > 0$) K_a увеличивается ($d \ln K_a > 0$). Следовательно, повышение температуры смещает равновесие обратимой эндотермической реакции вправо.

Если $\Delta H < 0$, то производная $(d \ln K_a / dT) < 0$ и при повышении температуры ($dT > 0$) K_a уменьшается ($d \ln K_a < 0$). Следовательно, повышение температуры смещает равновесие обратимой экзотермической реакции влево.

Результаты этого простого математического анализа уравнения изобары Вант-Гоффа находятся в полном соответствии с принципом Ле Шателье (см. тему 11.1).

Характер влияния температуры на величину константы равновесия эндо- и экзотермической реакции представлен на рис. 11.2.1.

11. Влияние различных факторов на смещение химического равновесия

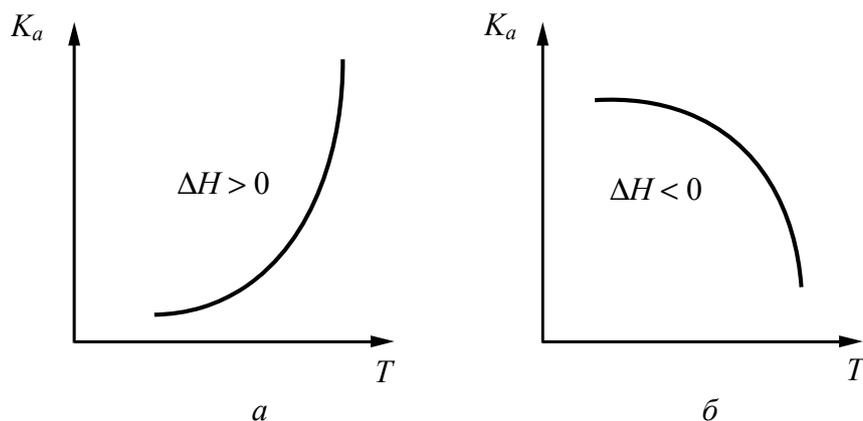


Рис. 11.2.1. Зависимость величины K_a от температуры для эндотермической (а) и экзотермической (б) реакций

Таким образом, низкие температуры благоприятствуют экзотермическим реакциям, в частности различным реакциям синтеза сложных соединений из более простых; высокие температуры способствуют эндотермическим реакциям, в частности реакциям диссоциации и разложения.

Константы равновесия химических реакций обычно сильно зависят от температуры (эта зависимость носит экспоненциальный характер).

Согласно уравнениям (11.2.1) и (11.2.2), изменение константы равновесия с температурой тем сильнее, чем больше абсолютная величина теплового эффекта реакции. Только для реакций с очень небольшим тепловым эффектом константа равновесия от температуры практически не зависит.

Уравнения, рассмотренные выше, представляют собой дифференциальную форму уравнения изобары Вант-Гоффа. Их можно проинтегрировать и получить очень полезные термодинамические соотношения между K_a и ΔH , позволяющие установить количественную связь между температурой и константой химического равновесия.

Если допустить в первом приближении, что в исследуемом температурном интервале от T_1 до T_2 величина $\Delta H^\circ = \text{const}$, то из (11.2.2) следует, что

$$\int_{(K_p)_1}^{(K_p)_2} d \ln K_p = \frac{\Delta H^\circ}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}.$$

Откуда

$$\ln \frac{(K_p)_2}{(K_p)_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (11.2.3)$$

В последнем уравнении $(K_p)_1$ и $(K_p)_2$ – значения констант химического равновесия соответственно при температуре T_1 и T_2 .

Так же, как уравнения изобары Вант-Гоффа в дифференциальной форме, выражение (11.2.3) является одним из наиболее полезных уравнений для практического применения в термодинамике химического равновесия. Оно позволяет рассчитывать неизвестную величину константы равновесия, например $(K_p)_2$ при температуре T_2 , если известен тепловой эффект реакции и величина $(K_p)_1$ при другой температуре T_1 .

Кроме того, зная K_p при двух температурах, по (11.2.3) можно определить тепловой эффект реакции в заданном интервале температур. Таким методом на основании экспериментальных равновесных данных установлены тепловые эффекты множества реакций, для которых по разным причинам невозможно определить ΔH° другими способами, например калориметрически.

Результаты расчетов по интегральному уравнению изобары Вант-Гоффа (11.2.3) тем точнее, чем уже температурный интервал T_1-T_2 , так как небольшое изменение температуры практически не повлияет на величину ΔH° и принятое допущение $\Delta H^\circ = \text{const}$ можно считать вполне строгим. Кроме того, уравнение (11.2.3) является вполне точным для реакций, у которых изменение теплоемкости $\Delta c_p^\circ = \sum \nu_i c_p^\circ$ практически равно нулю: $\Delta c_p^\circ \approx 0$. Действительно, для этого случая из уравнения Кирхгофа для теплового эффекта реакции

$$\Delta H_{T_2}^\circ = \Delta H_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p^\circ dT \quad (11.2.4)$$

следует: $\Delta H_{T_2}^\circ \approx \Delta H_{T_1}^\circ \approx \text{const}$. Поэтому независимо от ширины температурного интервала расчеты по (11.2.3) для таких реакций дают хорошие результаты.

Уравнения (11.2.1) и (11.2.2) можно проинтегрировать, не задаваясь пределами изменения температуры T_1 и T_2 . Примем, что тепловой эффект реакции не зависит от температур, получим:

11. Влияние различных факторов на смещение химического равновесия

$$\int d \ln K_p = \frac{\Delta H^\circ}{R} \int \frac{dT}{T^2},$$

откуда

$$\ln K_p = \text{const} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}. \quad (11.2.5)$$

Выражение (11.2.5) представляет собой уравнение прямой линии $y = a + bx$ в координатах $\ln K_p$ – обратная температура $1/T$. Здесь $a = \text{const}$ – отрезок, отсекаемый линией на оси $\ln K_p$ при значении $(1/T) = 0$; b – угловой коэффициент:

$$b = \text{tg}\alpha = - \frac{\Delta H^\circ}{R}. \quad (11.2.6)$$

В уравнении (11.2.6) α – угол, образованный прямой линией $\ln K_p = \ln K_p(1/T)$ и осью абсцисс.

Знак углового коэффициента в (11.2.6) определяется знаком теплового эффекта ΔH° . Для эндотермической реакции $\Delta H^\circ > 0$ и поэтому $\text{tg}\alpha < 0$, что соответствует тупому углу α и *убывающей функции* $\ln K_p(1/T)$. Напротив, для экзотермической реакции $\Delta H^\circ < 0$ и $\text{tg}\alpha > 0$, что соответствует острому углу α и *возрастающей функции* $\ln K_p(1/T)$.

Сказанное иллюстрируется рис. 11.2.2.

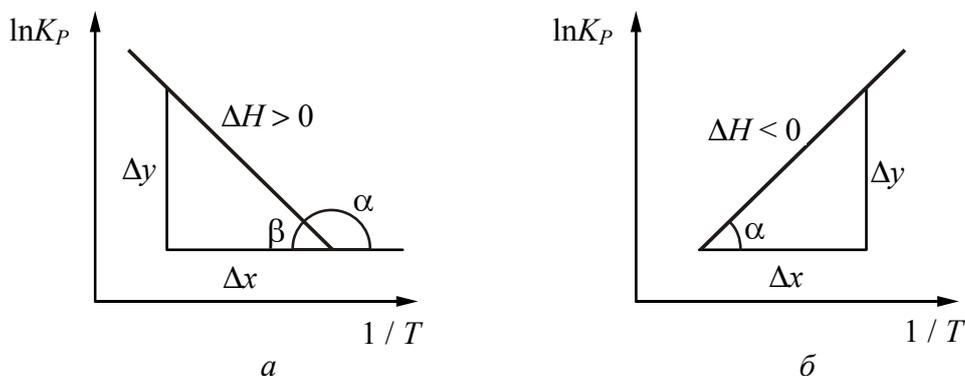


Рис. 11.2.2. Зависимость логарифма константы химического равновесия эндотермической (а) и экзотермической (б) реакций от обратной температуры

Уравнения (11.2.5) и (11.2.6) лежат в основе графического метода определения теплового эффекта реакции по экспериментальной зависимости константы равновесия от температуры. Это хо-

роший способ нахождения ΔH реакции без помощи калориметра. Чтобы получить зависимость $\ln K_p(1/T)$ или $\ln K_a(1/T)$, измеряют равновесные активности (концентрации, парциальные давления) веществ при различных температурах и рассчитывают значения константы равновесия. Затем методом наименьших квадратов устанавливают положение прямой линии в координатах $\ln K_p - (1/T)$ и по (11.2.6) находят величину ΔH° .

Для экзотермической реакции $\Delta H^\circ = -R(\operatorname{tg}\alpha) = -R(\Delta y / \Delta x)$; для эндотермической – $\Delta H^\circ = -R(\operatorname{tg}\alpha) = R(\operatorname{tg}\beta) = R(\Delta y / \Delta x)$.

Точность такого расчета ΔH° определяется, в первую очередь, точностью экспериментальных данных по температурной зависимости K_p . Помимо этого, нужно принимать во внимание и все то, что сказано при анализе применимости уравнения (11.2.3). Если температурный интервал, для которого получена температурная зависимость константы равновесия, достаточно велик и тепловой эффект реакции обнаруживает заметное влияние на его величину изменения температуры, то экспериментальные данные не укладываются на прямую линию в координатах $\ln K_p - (1/T)$. В этом случае при интегрировании (11.2.1) и (11.2.2) необходимо учесть зависимость ΔH° от температуры по закону Кирхгофа (11.2.4) и получить более сложную, нелинейную зависимость $\ln K_p -$ обратная температура. Для такого интегрирования во втором приближении дифференциальной формы уравнения изобары Вант-Гоффа необходимо иметь данные о температурной зависимости теплоемкостей $c_p^\circ = a + bT + c/T^2$ всех участников реакции, так как характер зависимости ΔH° от T в соответствии с законом Кирхгофа определяется величиной $\Delta c_p^\circ = \sum \nu_i c_p^\circ$.

Помимо теплового эффекта, рассмотренный графический метод позволяет оценить изменение энтропии реакции ΔS° . Действительно, так как $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$ и $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, то

$$\ln K_p = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}. \quad (11.2.7)$$

Сравнивая (11.2.5) и (11.2.7), видим, что $a = \operatorname{const} = \Delta S^\circ / R$. Таким образом, определив по $\operatorname{tg}\alpha$ значение ΔH° , по уравнению (11.2.7) можно найти изменение энтропии ΔS° . Такой расчет предполагает, что величина ΔS° реакции не зависит от температуры в исследуемом температурном интервале.

11. Влияние различных факторов на смещение химического равновесия

Рассмотренный графический метод особенно часто и успешно используется для определения ΔH° и ΔS° не только химических реакций, но и процессов сублимации и испарения индивидуальных соединений. Особенно в тех случаях, когда эти соединения возгоняются и кипят при очень высоких температурах (около 1000°C и выше). Для процессов парообразования можно записать выражение, аналогичное (11.2.7):

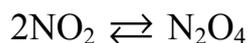
$$\ln P_{\text{нас}} = \frac{\Delta S_{\text{парообр}}^\circ}{R} - \frac{\Delta H_{\text{парообр}}^\circ}{RT}. \quad (11.2.8)$$

Это уравнение справедливо потому, что для гетерогенных процессов сублимации и испарения давление насыщенного пара над веществом является константой равновесия: $P_{\text{нас}} = K_P$.

Если получена экспериментальная зависимость давления насыщенного пара вещества от температуры, то по графику $\ln P_{\text{нас}} - (1/T)$ находят $\Delta H_{\text{парообр}}^\circ$, а затем – изменение энтропии в процессе сублимации или испарения $\Delta S_{\text{парообр}}^\circ$. Для многих важных в практическом отношении веществ такой метод является единственно возможным для определения термодинамических характеристик процессов их парообразования.

Рассмотрим несколько примеров применения уравнения изобары Вант-Гоффа.

Пример 11.2.1. Для реакции димеризации диоксида азота в газовой фазе



получены следующие равновесные данные:

T, K	$p(\text{NO}_2), \text{мм рт. ст.}$	$p(\text{N}_2\text{O}_4), \text{мм рт. ст.}$
298	46	23
305	68	30

Найти значения константы равновесия при заданных температурах и тепловой эффект реакции димеризации диоксида азота. Газы считать идеальными.

Решение. Запишем выражение для K_P и вычислим ее значения:

$$K_P = \frac{p(\text{N}_2\text{O}_4)}{p^2(\text{NO}_2)}; \quad (K_P)_{298} = \frac{23}{46^2} = 0,011; \quad (K_P)_{305} = \frac{30}{68^2} = 0,006.$$

По уравнению (11.2.3) рассчитаем ΔH° :

$$\Delta H^\circ = \frac{8,314 \cdot 298 \cdot 305 \cdot \ln(0,006 / 0,011)}{305 - 298} = -6,54 \text{ кДж.}$$

Пример 11.2.2. В области температур 1500–1700 К изучено равновесие разложения оксида марганца Mn_3O_4 по реакции



При $T = 1600$ К давление разложения Mn_3O_4 в вакууме составляет 0,87 мм рт. ст. Тепловой эффект процесса в исследованном интервале температур равен 211,8 кДж. Считая его величину не зависящей от температуры, определить температуру, при которой Mn_3O_4 будет разлагаться на воздухе. Атмосферное давление принять равным 1 атм.

Решение. Температурой разложения оксида на воздухе принято называть температуру, при которой давление кислорода над оксидом достигает парциального давления кислорода в атмосфере. Поскольку в воздухе содержится 21 об. % кислорода, то это давление при $P_{\text{атм}} = 1$ атм равно 0,21 атм.

Запишем константу равновесия реакции разложения оксида через давление кислорода: $K_P = \sqrt{p_{\text{O}_2}}$. Подставляя сюда соответствующие значения давления O_2 , получаем:

$$(K_P)_{1600} = \sqrt{\frac{0,87}{760}} = 0,0338 \text{ (атм)} \text{ и } (K_P)_T = \sqrt{0,21} = 0,458 \text{ (атм)}.$$

В соответствии с уравнением (11.2.3)

$$\ln \left[\frac{(K_P)_T}{(K_P)_{1600}} \right] = \frac{211\,800}{8,314} \cdot \left(\frac{1}{1600} - \frac{1}{T} \right) = \ln \left(\frac{0,458}{0,0338} \right).$$

Решая относительно температуры T , получаем $T = 1772$ К. Заметим, что Mn_3O_4 плавится на воздухе при температуре около 1860 К.

Комментарий к примерам 11.2.1–11.2.2.

1. Константа химического равновесия K_P , как мы знаем, является безразмерной величиной. Однако ее численное значение зависит от того, в каких единицах выражено давление реагентов (атм, Н/м² или мм рт. ст.). Поэтому рядом с численным значением K_P в скобках необходимо обязательно указывать используемые единицы.

11. Влияние различных факторов на смещение химического равновесия

2. При расчетах по уравнению (11.2.3) не имеет значения, в каких единицах выражено давление и, соответственно, константа равновесия, так как под знаком логарифма стоит *отношение* одинаковых характеристик.

3. Значение теплового эффекта реакции в уравнении (11.2.3) берется в джоулях, а не в килоджоулях (см. размерность константы R).

Пример 11.2.3. Для некоторой жидкости в результате измерения давления ее насыщенного пара в интервале температур от 30 до 60°C было получено уравнение

$$\ln P_{\text{нас}} (\text{атм}) = 14,40 - \frac{4934}{T}.$$

Определить по данному уравнению: 1) тепловой эффект и изменение энтропии в процессе испарения 1 моля жидкости; 2) температуру кипения жидкости при стандартном давлении.

Решение. 1. Полученное уравнение для температурной зависимости давления насыщенного пара представляет собой интегральное уравнение (11.2.8) изобары Вант-Гоффа. Поэтому:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{исп}}^{\circ} &= R \cdot 4934 = 8,314 \cdot 4934 = 41\,020 \text{ Дж/моль} = \\ &= 41,02 \text{ кДж/моль}; \Delta S_{\text{исп}}^{\circ} = R \cdot 14,40 = 119,7 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}. \end{aligned}$$

2. Если жидкость кипит при стандартном давлении, то давление ее насыщенного пара равно 1 атм, поэтому $\ln P_{\text{нас}} = 0$. Тогда

$$14,40 = \frac{4934}{T_{\text{кип}}} \text{ и } T_{\text{кип}} = 343 \text{ К.}$$

ЛЕКЦИЯ 30

Тема 11.3. Зависимость константы химического равновесия K_x от давления.

Влияние давления на степень протекания реакции

Допустим, что реакция (7.1.6) является гомогенной газофазовой реакцией, протекающей при P , $T = \text{const}$ с участием идеальных или реальных газов. В соответствии с (10.2.7) термодинамическая константа равновесия запишется следующим образом:

$$K_a = K_f = \left(\frac{f_C^{v_C} f_D^{v_D}}{f_A^{v_A} f_B^{v_B}} \right)_{\text{равн}} .$$

С учетом соотношения (8.4.3) перейдем от летучестей реагентов к их парциальным давлениям:

$$K_a = K_f = \left(\frac{\gamma_C^{v_C} \gamma_D^{v_D}}{\gamma_A^{v_A} \gamma_B^{v_B}} \right)_{\text{равн}} \left(\frac{p_C^{v_C} p_D^{v_D}}{p_A^{v_A} p_B^{v_B}} \right)_{\text{равн}} = K_\gamma \left(\frac{p_C^{v_C} p_D^{v_D}}{p_A^{v_A} p_B^{v_B}} \right)_{\text{равн}} .$$

Далее, заменив парциальные давления газов их молярными долями x_i , учитывая, что по (8.3.4) $p_i = x_i P$, где P – общее давление в реакционной системе, получим:

$$K_a = K_f = K_\gamma \left(\frac{x_C^{v_C} x_D^{v_D}}{x_A^{v_A} x_B^{v_B}} \right) P^{\Delta v} = K_\gamma K_x P^{\Delta v} = K_x P^{\Delta v} = K_P, \quad (11.3.1)$$

так как для идеального газа $K_f = K_P$, $\gamma_i = 1$ и $K_\gamma = 1$.

При описании равновесий с участием идеальных газов очень часто удобно пользоваться константой равновесия K_x , выраженной через равновесные молярные доли реагентов, поэтому уточним ее свойства. В лекции 27 (тема 10.2) путем анализа выражения (10.2.1) для K_x было показано, что для заданной реакции K_x является функцией температуры и давления.

Поскольку $K_x = K_P / P^{\Delta v}$, то при неизменном давлении величина K_x зависит от температуры точно так же, как величина K_P , т. е. в соответствии с уравнением изобары Вант-Гоффа (11.2.2):

$$\frac{d \ln K_x}{dT} = \frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} . \quad (11.3.2)$$

Чтобы получить вид зависимости K_x от давления при $T = \text{const}$, прологарифмируем соотношение (10.2.5) и затем преобразуем его в дифференциальную форму (продифференцируем по логарифму давления):

$$\ln K_P = \ln K_x + \Delta v \ln P;$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_P}{\partial \ln P} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial \ln P} \right)_T + \Delta v .$$

Поскольку величина K_P не зависит от давления, то

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial \ln P} \right)_T = -\Delta v. \quad (11.3.3)$$

Уравнение (11.3.3) позволяет легко проследить характер изотермического влияния давления на величину K_x .

1. Если идеальная газофазовая реакция протекает без изменения числа молей ($\Delta v = 0$), то производная (11.3.3) равна нулю и изменение давления не влияет на константу химического равновесия K_x . Следовательно, химическое равновесие такой реакции безразлично к воздействию давления.

2. Если реакция идет с увеличением числа молей газа ($\Delta v > 0$), то производная (11.3.3) отрицательна, функция $\ln K_x = \ln K_x(\ln P)$ является убывающей, и поэтому повышение давления уменьшает величину K_x . Это соответствует смещению равновесия влево при росте давления.

3. Если реакция идет с уменьшением числа молей газа ($\Delta v < 0$), то производная (11.3.3) положительна, функция $\ln K_x = \ln K_x(\ln P)$ является возрастающей, и поэтому повышение давления увеличивает значение K_x . Это соответствует смещению равновесия вправо при росте давления.

Сделанные выводы находятся в полном соответствии с принципом Ле Шателье в отношении влияния давления на смещение химического равновесия.

Далее рассмотрим влияние давления на *степень протекания реакции* – важную равновесную характеристику обратимой реакции.

Под степенью протекания реакции будем понимать отношение произведения чисел молей n_i продуктов реакции к аналогичному произведению для исходных реагентов *в состоянии равновесия* с учетом стехиометрии реакции. Будем обозначать эту величину символом K_n . Для реакции (7.1.6)

$$\text{степень протекания реакции} \equiv \frac{n_C^{v_C} n_D^{v_D}}{n_A^{v_A} n_B^{v_B}} = K_n. \quad (11.3.4)$$

Будем иметь в виду, что K_n не имеет смысла константы равновесия, а напоминает ее только формой записи.

Свяжем степень протекания реакции с величиной K_x . Молярную долю i -го компонента выразим через числа молей n_i всех участников реакции:

$$x_i = \frac{n_i}{n_A + n_B + n_C + n_D} = \frac{n_i}{\sum n_i}. \quad (11.3.5)$$

Подставляя (11.3.5) в (11.3.1), получаем:

$$K_n = \frac{n_C^{v_C} n_D^{v_D}}{n_A^{v_A} n_B^{v_B}} = \frac{K_f}{K_\gamma} \left(\frac{\sum n_i}{P} \right)^{\Delta v}. \quad (11.3.6)$$

Применим полученное выражение к реакциям, протекающим при небольших давлениях (идеальные газы) и при высоких давлениях, когда наблюдаются существенные отклонения от идеальности.

Для идеальной газовой реакции (11.3.6) трансформируется в простое соотношение

$$K_n = \frac{n_C^{v_C} n_D^{v_D}}{n_A^{v_A} n_B^{v_B}} = K_P = \left(\frac{\sum n_i}{P} \right)^{\Delta v}. \quad (11.3.7)$$

Из (11.3.7) следует, что влияние давления на равновесную степень протекания реакции определяется знаком показателя степени Δv , так как величина K_P для идеальных газов от давления не зависит. При $\Delta v = 0$ давление на равновесную степень протекания реакции не влияет; при $\Delta v > 0$ повышение давления уменьшает правую часть выражения (11.3.7), т. е. действует неблагоприятно на величину K_n ; при $\Delta v < 0$ повышение давления увеличивает правую часть выражения (11.3.7) и способствует повышению равновесной степени протекания реакции. Полученные результаты согласуются с принципом Ле Шателье и с выводами, вытекающими при анализе соотношения (11.3.3) для идеальных газофазовых реакций.

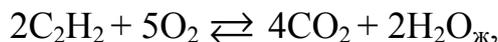
Рассмотрим далее реакции с участием реальных газов. Здесь ситуация усложняется, при некоторых условиях результат влияния давления на степень протекания реакции может оказаться таким, который кажется противоречащим принципу Ле Шателье.

Для реальных газов характер влияния давления на величину K_n в соответствии с (11.3.6) определяется знаком Δv и зависимостью K_γ от давления (K_f от давления не зависит).

Если абсолютное значение Δv велико, то решающее значение имеет первый фактор; в этих случаях результат влияния давления на степень протекания реакции аналогичен тому, что имеет место

11. Влияние различных факторов на смещение химического равновесия

для идеальных газовых реакций. Например, при сжигании ацетилена в кислороде по реакции



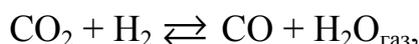
для которой $\Delta v < 0$, сжатие газов подавляет диссоциацию продуктов сгорания, поэтому рекомендуется проводить ее при повышенном давлении.

Если $\Delta v = 0$, то влияние давления на степень протекания реакции определяется только зависимостью K_γ от давления. Фактически от давления зависят коэффициенты активности (летучести) γ_i реальных газов. В общем случае заранее предсказать сложную взаимосвязь между K_γ и давлением не представляется возможным, так как она определяется различной природой газов и различной степенью отклонений их свойств от идеальности.

Степень отклонения свойств реальных газов от идеальности можно выразить с помощью коэффициента сжимаемости газа z_i : $z_i = PV_i / RT$, где V_i – молярный объем газа при давлении P и температуре T . Очевидно, что для идеального газа $z_i = 1$, для реального газа эта величина может быть и больше, и меньше единицы, в зависимости от природы газа и давления. Поскольку сжимаемость различных реальных газов изменяется с давлением неодинаково, молярные объемы газов $V_i = z_i RT / P$ и степень отклонения их свойств от идеальности, характеризующаяся коэффициентами активности, также обнаруживают различную зависимость от давления при $T = \text{const}$.

При очень высоких давлениях различие в сжимаемости газов иногда становится весьма значительным. Это может привести к тому, что реакции, идущие без изменения числа газовых молей, уже не могут рассматриваться как реакции, идущие без изменения объема ΔV . А ведь при небольших давлениях такое положение справедливо всегда: *молярные объемы разных газов одинаковы* (например, при н. у. молярные объемы равны 22,4 л/моль) и с ростом давления изменяются симбатно. Поэтому мы справедливо полагаем, что если для данной реакции $\Delta v = 0$, то для нее и изменение объема $\Delta V = 0$. Но при давлениях в сотни атмосфер возможны случаи, когда $\Delta V \neq 0$, хотя $\Delta v = 0$.

Например, для реакции



идущей без изменения числа газовых молей, влияние давления на смещение равновесия и равновесную степень протекания отсутствует только при небольших давлениях, когда газы ведут себя подобно идеальным и имеют одинаковые молярные объемы, так что изменение объема ΔV в результате реакции равно нулю.

Однако при высоких давлениях равновесие реакции смещено вправо – что кажется противоречащим принципу Ле Шателье. На самом деле это не так. Вследствие неодинаковой зависимости коэффициентов сжимаемости газов от давления молярные объемы участников реакции изменяются в разной степени и сумма молярных объемов продуктов оказывается меньше таковой для исходных веществ. Теперь реакция идет с уменьшением объема: $\Delta V < 0$. Следовательно, в соответствии с принципом Ле Шателье сжатие реакционной системы должно вызывать у системы компенсирующий отклик – уменьшение давления, что возможно только при усилении прямой реакции.

Количественно этот эффект можно оценить с помощью соотношения (11.3.6). Так как $\Delta v = 0$, то

$$K_n = \frac{n_C^{v_C} n_D^{v_D}}{n_A^{v_A} n_B^{v_B}} = \frac{K_f}{K_\gamma}$$

При некоторой температуре и $P = 1$ атм K_γ для данной реакции равна единице. Но при $P = 500$ атм $K_\gamma = 0,74$ [15]. Термодинамическая константа равновесия K_f от давления не зависит. В результате получаем, что при увеличении давления от стандартного до 500 атм равновесная степень протекания реакции K_n за счет смещения равновесия вправо увеличилась в $1/0,74 = 1,35$ раза.

Таким образом, при описании равновесий с участием реальных газов необходимо иметь полную информацию о зависимости коэффициентов летучести от давления, чтобы правильно предсказать влияние давления на смещение химического равновесия.

В ряде случаев газофазовые реакции протекают в присутствии инертных по отношению к данной реакции газов. Так, например, при синтезе аммиака в реакционной системе постепенно накапливаются метан, аргон и другие газы. Такие газовые примеси принято называть инертными. Рассмотрим влияние инертных примесей на смещение равновесия реакции, протекающей при постоянном давлении и температуре (при постоянных V и T

11. Влияние различных факторов на смещение химического равновесия

присутствие инертных газов не влияет на смещение химического равновесия).

В выражении (11.3.6) для K_n сумму чисел молей компонентов дополним величиной $n_{\text{ин.г}}$ – числом молей инертного газа:

$$K_n = \frac{n_C^{v_C} n_D^{v_D}}{n_A^{v_A} n_B^{v_B}} = \frac{K_f}{K_\gamma} \left(\frac{n_A + n_B + n_C + n_D + n_{\text{ин.г}}}{P} \right)^{\Delta v}. \quad (11.3.8)$$

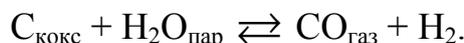
Из (11.3.8) следует, что при $P = \text{const}$ увеличение содержания инертного газа в смеси действует подобно уменьшению давления.

Действительно, при $\Delta v > 0$ рост $n_{\text{ин.г}}$ увеличивает правую часть уравнения (11.3.8) и способствует смещению равновесия в сторону продуктов реакции. Снижение давления для реакций с подобной стехиометрией привело бы к такому же результату. Если реакция протекает с уменьшением числа газовых молей, т. е. $\Delta v < 0$, то при увеличении $n_{\text{ин.г}}$ правая часть (11.3.8) уменьшается и степень протекания реакции падает – равновесие смещается влево. К такому же результату привело бы и уменьшение давления.

Таким образом, если в изобарно-изотермических условиях протекает реакция с уменьшением объема, то накопление в реакционной системе инертных газов нежелательно. Примером является реакция синтеза аммиака.

Закрепим рассмотренный материал конкретными примерами.

Пример 11.3.1. Так называемый «водяной газ», состоящий (в идеале) из смеси равных объемов CO и H₂, используется в качестве ценного газообразного топлива и сырья в химической промышленности. Его получают продуванием водяного пара сквозь слой раскаленного угля:



Как изменится равновесная степень превращения водяного пара в реакции получения «водяного газа», если понизить общее давление в газогенераторе?

Решение. Поскольку реакция идет с увеличением объема, понижение давления вызовет смещение равновесия вправо. Следовательно, доля CO и H₂ в равновесной газовой смеси увеличится, что означает повышение степени превращения водяного пара.

Пример 11.3.2. Реакция образования «водяного газа» является эндотермической, поэтому уголь в газогенераторе постепенно охлаждается и для поддержания его в раскаленном состоянии в газогенератор периодически пропускают воздух. Выделение теплоты в процессе окисления угля поддерживает нужную температуру. В связи с этим в «водяном газе» накапливается до нескольких объемных процентов азота, содержащегося в воздухе.

Каким образом накопление N_2 сказывается на равновесии и степени протекания реакции образования «водяного газа», если давление в газогенераторе поддерживается постоянным?

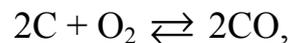
Решение. Степень протекания реакции в соответствии с (11.3.8) может быть записана следующим образом:

$$K_n = \frac{n_{CO}n_{H_2}}{n_{H_2O}} = K_P \left(\frac{n_{H_2O} + n_{CO} + n_{H_2} + n_{N_2}}{P} \right),$$

если считать газы идеальными. Величина $K_P = \text{const}$, не зависящая от давления и присутствия инертного газа. $\Delta v = 1$. Отсюда следует, что увеличение содержания N_2 при постоянном давлении приводит к повышению K_n и смещению равновесия вправо.

Тот же вывод можно сделать и на основании того, что реакция протекает с увеличением объема. Следовательно, добавление инертного газа будет равносильно понижению общего давления в реакционной системе. Компенсирующий отклик системы на такое внешнее воздействие – повышение давления, что возможно при смещении равновесия в сторону продуктов реакции.

Пример 11.3.3. Для получения горючего газа CO из твердого топлива используют реакцию



которую проводят в специальных печах при постоянном давлении.

Как изменится равновесный выход оксида углерода, если вместо чистого кислорода в газогенератор подавать воздух?

Решение. Выход продукта определяется соотношением парциальных давлений p_{CO} / p_{O_2} в равновесной газовой смеси. При замене кислорода воздухом в системе появляется азот – газ, инертный по отношению к нашей реакции. Поскольку реакция протекает с

повышением объема, равновесие сместится вправо и выход продукта реакции увеличится.

Пример 11.3.4. При $T = 326$ К константа химического равновесия K_p обратимой реакции $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ равна 1,38 (атм). Проведено два опыта при двух различных равновесных давлениях смеси: 1) $P_1 = 1$ атм и 2) $P_2 = 0,5$ атм. При этом исходное количество молей N_2O_4 в реакционном сосуде в обоих опытах было одинаковым и равнялось n_0 ; продукт диссоциации N_2O_4 в реакционном сосуде до начала реакции отсутствовал.

Определить значения K_p и K_x в обоих опытах, а также степень диссоциации диоксида азота. Газы считать идеальными.

Решение. В соответствии с (10.2.5) $K_p = K_x P^{\Delta\nu} = K_x P$, так как $\Delta\nu = 1$. Величина K_p для идеальной газовой реакции от давления не зависит, в отличие от K_x , поэтому в первом опыте $K_x = 1,38$; во втором – $K_x = 1,38 / 0,5 = 2,76$.

Выразим константу равновесия через α – равновесную степень диссоциации N_2O_4 .

$\alpha = \Delta n / n_0$, где Δn – расход диоксида азота в результате его диссоциации. Тогда в состоянии равновесия $n(\text{N}_2\text{O}_4) = n_0 - \Delta n = n_0(1 - \alpha)$; $n(\text{NO}_2) = 2\Delta n = 2\alpha n_0$; $n(\text{N}_2\text{O}_4) + n(\text{NO}_2) = n_0(1 - \alpha) + 2\alpha n_0 = n_0(1 + \alpha)$.

Равновесные молярные доли газов: $x(\text{N}_2\text{O}_4) = n(\text{N}_2\text{O}_4) / \sum n_i = [n_0(1 - \alpha)] / [n_0(1 + \alpha)] = (1 - \alpha) / (1 + \alpha)$; $x(\text{NO}_2) = n(\text{NO}_2) / \sum n_i = 2\alpha n_0 / [n_0(1 + \alpha)] = 2\alpha / (1 + \alpha)$.

Теперь можно записать выражение для K_x реакции:

$$K_x = \frac{x^2(\text{NO}_2)}{x(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2}.$$

Для первого опыта $1,38 = 4\alpha^2 / 1 - \alpha^2$, откуда $\alpha = 0,506$; для второго опыта $2,76 = 4\alpha^2 / 1 - \alpha^2$, откуда $\alpha = 0,639$.

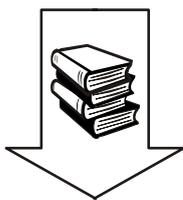
Комментарий. Полученный результат согласуется с принципом Ле Шателье: при понижении давления во втором опыте по сравнению с первым равновесие сместилось в сторону реакции, идущей с увеличением объема, т. е. в сторону образования продукта диссоциации. При этом величина K_x увеличилась и, соответственно, возросла степень диссоциации диоксида азота.

В заключение этой лекции сопоставим применимость для описания обратимых реакций принципа Ле Шателье и термодинамического потенциала – энергии Гиббса.

Изменение энергии Гиббса ΔG является критерием равновесия и направленности процесса. Величина ΔG рассчитывается для *начальных условий* проведения реакции, т. е. характеризует начальное состояние реакционной смеси. Таким образом, величина ΔG – это характеристика системы, находящейся в «*доравновесном*» состоянии. Однако ее знак и абсолютная величина позволяют предсказать, в каком направлении возможно протекание реакции при заданных начальных условиях: температуре и составе смеси.

Мы знаем, что приближение реакционной системы к состоянию равновесия может происходить как со стороны исходных, так и со стороны конечных веществ, но в любом случае этот процесс протекает так, что термодинамический потенциал стремится к достижению своей экстремальной величины. В этом заключается *принцип экстремума в равновесной термодинамике*. В состоянии равновесия величина энергии Гиббса реакционной системы всегда *минимальна*, и поэтому состояние равновесия является устойчивым состоянием.

Всякий раз, когда на равновесную систему действуют внешние силы, выводящие ее из состояния равновесия, система стремится вернуться в это устойчивое состояние. Принцип Ле Шателье как раз и позволяет заранее предсказать, в каком направлении будет развиваться равновесная система при вынужденном отклике на внешнее возмущение. Таким образом, принцип Ле Шателье применим к описанию свойств *равновесной системы*. Он является частным случаем всеобщего принципа обратной связи, управляющего процессами различной природы. Применительно к обратимым химическим реакциям принцип Ле Шателье носит характер *принципа отрицательной обратной связи*, так как равновесные реакционные системы «отрицают» внешние воздействия, ослабляют их таким образом, чтобы, перейдя в новое состояние равновесия, сохранить свою целостность. Тенденция системы достигать минимума термодинамического потенциала, которая определяется величиной и знаком ΔG , делает систему устойчивой.



ЛИТЕРАТУРА

Основная литература

1. Стромберг, А. Г. Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко; под ред. А. Г. Стромберга. – 3-е изд., испр. и доп. – М.: Высш. шк., 1999.
2. Курс физической химии: учебник для вузов. В 2 т. Т. 1 / под ред. Я. И. Герасимова. – 2-е изд., испр. – М.: Химия, 1970.
3. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов. В 2 т. Т. 1. Теоретические основы химии / под ред. А. Ф. Воробьева. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004.
4. Зимон, А. Д. Физическая химия: учебник для технологических специальностей вузов / А. Д. Зимон, Н. Ф. Лещенко. – М.: Химия, 2000.
5. Коровин, Н. В. Общая химия / Н. В. Коровин. – М.: Высш. шк., 1998.
6. Дудчик, Г. П. Термодинамика химического равновесия: учеб. пособие для студентов химико-технологических специальностей вузов / Г. П. Дудчик, И. М. Жарский. – Минск: БГТУ, 2004.
7. Физическая химия / под ред. Б. П. Никольского. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1987.
8. Кричевский, И. Р. Понятия и основы термодинамики / И. Р. Кричевский. – М.: Химия, 1981.
9. Киреев, В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций / В. А. Киреев. – М.: Химия, 1970.
10. Дудчик, Г. П. Равновесная электрохимия. Электроды и гальванические элементы: учеб. пособие для студентов специальности «Технология электрохимических производств» вузов / Г. П. Дудчик, И. М. Жарский. – Минск: БГТУ, 2000.
11. Карапетьянц, М. Х. Химическая термодинамика / М. Х. Карапетьянц. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1975.
12. Пригожин, И. Химическая термодинамика / И. Пригожин, Р. Дефэй. – Новосибирск: Наука, 1966.

13. Пуанкаре, А. О науке / А. Пуанкаре; пер. с франц. – М.: Наука, 1983.

14. Эткинс, П. Порядок и беспорядок в природе / П. Эткинс; предисл. Ю. Г. Рудого. – М.: Мир, 1987.

15. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. – 8-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1983.

Дополнительная литература

1. Эткинс, П. Физическая химия. В 2 т. Т. 1 / П. Эткинс. – М.: Мир, 1980.

2. Киреев, В. А. Курс физической химии / В. А. Киреев. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1975.

3. Поляченко, О. Г. Физическая и коллоидная химия. Практикум: учеб. пособие для студентов химических и технологических специальностей / О. Г. Поляченко, Л. Д. Поляченко. – Минск: БГТУ, 2006.

4. Кудряшов, И. В. Сборник примеров и задач по физической химии / И. В. Кудряшов, Г. С. Каретников. – 6-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1991.



СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ В ДИСЦИПЛИНУ	3
Лекция 1	3
Тема 1.1. Характеристика физической химии как учебной дисциплины, ее роль и место в системе подготовки специалистов, цели и задачи, связь с другими дисциплинами учебного плана	3
Тема 1.2. Теоретические методы исследования в физической химии	8
2. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ	12
Лекция 2	12
Тема 2.1. Краткая история зарождения термодинамики. Предмет термодинамики	13
Лекция 3	17
Тема 2.2. Общие формулировки первого и второго законов термодинамики и их обсуждение. Фундаментальное понятие энергии. Еще раз о предмете термодинамики. Что изучает химическая термодинамика?.....	17
Лекция 4	24
Тема 2.3. Особенности термодинамического метода исследования. Основные понятия термодинамики	24
Тема 2.4. Внутренняя энергия, теплота, работа. Функции состояния и функции процесса. Первый закон термодинамики.....	28
Лекция 5	34
Тема 2.5. Объемная работа и полезная работа. Обобщенные силы и обобщенные координаты.....	34
3. ТЕРМОХИМИЯ	42
Лекция 6	42
Тема 3.1. Понятие теплового эффекта химической реакции, единицы измерения теплового эффекта. Тепловой	

эффект реакции при постоянном объеме и постоянном давлении. Энтальпия	43
Лекция 7	48
Тема 3.2. Закон Гесса и его термодинамическое обоснование. Стандартное состояние вещества в термодинамике. Стандартная молярная энтальпия вещества. Понятие простого вещества в термодинамике. Стандартная энтальпия образования соединения из простых веществ. Стандартная энтальпия сгорания вещества. Следствия из закона Гесса...	48
4. ТЕМПЕРАТУРА. ТЕПЛОЕМКОСТЬ. ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ	60
Лекция 8	60
Тема 4.1. Понятие идеального газа в термодинамике. Газовые законы Бойля – Мариотта и Гей-Люссака. Внутренняя энергия идеального газа, закон Джоуля	60
Тема 4.2. Понятие температуры в термодинамике. Различные термометрические шкалы. Термодинамическая шкала температур У. Томсона (Кельвина), ее сопоставление со шкалой Цельсия. Понятие абсолютного нуля температуры	63
Лекция 9	73
Тема 4.3. Теплоемкость истинная и средняя, изобарическая и изохорическая. Зависимость теплоемкости от температуры. Стандартная молярная теплоемкость вещества. Формула для расчета количества теплоты, необходимой для изобарического нагревания вещества в заданном интервале температур	73
Лекция 10	78
Тема 4.4. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Закон Кирхгофа в дифференциальной и интегральной формах	78
5. ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ЭНТРОПИЯ. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ ДЛЯ ИЗОЛИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ	83
Лекция 11	83
Тема 5.1. Термодинамическое равновесие, равновесный процесс, обратимый и необратимый термодинамические	

процессы, самопроизвольный процесс. Постулат Клаузиуса. Работа обратимого и необратимого процессов	83
Лекция 12.....	93
Тема 5.2. Энтропия как свойство, позволяющее установить направление самопроизвольного процесса. Понятие приведенной теплоты. Математические выражения второго закона термодинамики для обратимых и необратимых процессов	93
Лекция 13.....	98
Тема 5.3. Второй закон термодинамики для изолированной системы. Изменение энтропии как критерий равновесия и направленности процессов в изолированной системе	98
6. ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ В РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССАХ.	
ТРЕТИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ	106
Лекция 14.....	106
Тема 6.1. Объединенное выражение первого и второго законов термодинамики. Теплота обратимого процесса $Q_{обр}$, сопоставление $Q_{обр}$ с тепловым эффектом реакции ΔH	106
Лекция 15.....	114
Тема 6.2. Зависимость энтропии от температуры. Изменение энтропии вещества при изобарическом изменении температуры. Понятие стандартной молярной энтропии вещества.....	114
Тема 6.3. Изменение энтропии в процессе химической реакции.....	117
Тема 6.4. Изменение энтропии в процессе фазового превращения вещества	118
Лекция 16.....	120
Тема 6.5. Зависимость энтропии идеального газа от объема (давления) газа. Расчет энтропии идеального газа, находящегося при любой температуре и любом давлении	120
Тема 6.6. Тепловая теорема Нернста и постулат Планка. Третий закон термодинамики. Понятие абсолютной энтропии. Принцип недостижимости абсолютного нуля температур	125

Лекция 17.....	132
Тема 6.7. Изменение энтропии вещества в широком интервале температур. Экспериментальное определение абсолютной энтропии вещества	132
Тема 6.8. Расчет изменения энтропии в необратимых процессах	136
7. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ. ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГИИ ГИББСА КАК ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ КРИТЕРИЙ РАВНОВЕСИЯ И НАПРАВЛЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ. ЭНЕРГИЯ ГИББСА – ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКАЯ ФУНКЦИЯ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ	139
Лекция 18.....	139
Тема 7.1. Понятие термодинамического потенциала. Энергия Гиббса и ее связь с полезной работой процесса	140
Тема 7.2. Вывод термодинамического критерия равновесия и направленности химической реакции и его интерпретация	143
Лекция 19.....	148
Тема 7.3. Понятие характеристической функции. Смысл частных производных характеристической функции. Энергия Гиббса – характеристическая функция давления и температуры. Полный дифференциал энергии Гиббса.....	148
8. МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ГОМОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ. ЭНЕРГИЯ ГИББСА МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ И ЕГО СВОЙСТВА. ПОНЯТИЕ АКТИВНОСТИ КОМПОНЕНТА ГОМОГЕННОЙ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ. СТАНДАРТНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ.....	155
Лекция 20.....	155
Тема 8.1. Полный дифференциал энергии Гиббса многокомпонентной гомогенной системы. Химический потенциал компонента системы и его основные свойства...	155
Тема 8.2. Зависимость химического потенциала от давления и температуры. Общее выражение зависимости химического потенциала от давления в интегральной форме. Понятие о стандартном состоянии и стандартном химическом потенциале	161

Лекция 21.....	164
Тема 8.3. Идеальные газовые смеси. Химический потенциал компонента реагирующей смеси идеальных газов. Стандартный химический потенциал идеального газа.....	164
Тема 8.4. Химический потенциал реального газа. Летучесть реального газа. Понятие активности идеального и реального газа	170
Тема 8.5. Химический потенциал и активность чистых конденсированных веществ	174
Лекция 22.....	177
Тема 8.6. Химический потенциал и активность компонента идеального и реального жидких растворов. Сводка выражений для химического потенциала и активности различных веществ.....	177
9. ПРИМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ И ФУНКЦИИ ΔG ДЛЯ ПРЕДСКАЗАНИЯ И ОПИСАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ И НАПРАВЛЕННОСТИ ОБРАТИМОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ	
	185
Лекция 23.....	185
Тема 9.1. Термодинамические критерии химического равновесия и направленности обратимой химической реакции.....	185
Лекция 24.....	193
Тема 9.2. Физический смысл и размерность ΔG и ΔG° химической реакции	193
Тема 9.3. Вывод уравнения изотермы химической реакции для идеальной газовой смеси	196
Тема 9.4. Термодинамическая константа равновесия гомогенной газовой реакции, протекающей с участием идеальных газов. Свойства термодинамической константы равновесия	198
Тема 9.5. Размерности величин, входящих в уравнения изотермы химической реакции.....	203
Лекция 25.....	206
Тема 9.6. Определение направления обратимой химической реакции и состояния равновесия по уравнению изотермы	206

Лекция 26.....	214
Тема 9.7. Примеры практического применения уравнения изотермы химической реакции. Термодинамическая возможность протекания реакции и ее практическая реализация	214
10. КОНСТАНТА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ И ЕЕ СВОЙСТВА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ ПО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ ДАННЫМ	224
Лекция 27.....	224
Тема 10.1. Термодинамическая константа химического равновесия K_a и ее свойства	224
Тема 10.2. Константа химического равновесия гомогенных газовых реакций с участием идеальных или реальных газов	226
Тема 10.3. Константа химического равновесия гомогенных реакций, протекающих в растворах	229
Лекция 28.....	232
Тема 10.4. Константа химического равновесия гетерогенных реакций	232
Тема 10.5. Расчет равновесного состава реакционной системы	237
11. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ И ВЕЛИЧИНУ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ.....	244
Лекция 29.....	244
Тема 11.1. Принцип подвижного равновесия (принцип Ле Шателье).....	244
Тема 11.2. Зависимость константы химического равновесия от температуры. Уравнение изобары Вант-Гоффа	250
Лекция 30.....	258
Тема 11.3. Зависимость константы химического равновесия K_x от давления. Влияние давления на степень протекания реакции	258
ЛИТЕРАТУРА.....	268

Учебное издание

Дудчик Галина Павловна

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В 2-х частях

Часть 1. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Тексты лекций

Редактор *Е. С. Ватевичкина*
Компьютерная верстка *О. Ю. Шантарович*
Корректор *Е. С. Ватевичкина*

Подписано в печать 28.03.2013. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 16,0. Уч.-изд. л. 16,6.
Тираж 300 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.

Переплетно-брошюровочные процессы произведены
в ОАО «Полиграфкомбинат им. Я. Коласа».
Ул. Корженевского, 20, 220024, г. Минск. Заказ .