

**ХИМИЧЕСКАЯ
ТЕРМОДИНАМИКА
ДЛЯ ПРОВИЗОРОВ**

Минск БГМУ 2016

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА ОБЩЕЙ ХИМИИ

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ДЛЯ ПРОВИЗОРОВ

Учебно-методическое пособие



Минск БГМУ 2016

УДК 544.3:615.1 (075.8)
ББК 24 я73
Х46

Рекомендовано Научно-методическим советом университета в качестве учебно-методического пособия 18.05.2016 г., протокол № 9

Авторы: Е. В. Барковский, В. В. Хрусталёв, С. В. Ткачёв, О. П. Болбас, Е. Ю. Буйницкая

Рецензенты: д-р мед. наук, проф. В. К. Кухта; канд. мед. наук, доц. О. Н. Ринейская

Химическая термодинамика для провизоров : учеб.-метод. пособие / Е. В. Барковский [и др.]. – Минск : БГМУ, 2016. – 212 с.

ISBN 978-985-567-564-9.

Содержит материал, необходимый для усвоения базовых понятий и законов термодинамики, на которых основан курс физической и коллоидной химии для будущих провизоров. В каждой главе приведены примеры решения типовых задач.

Предназначено для студентов 2-го курса фармацевтического факультета.

УДК 544.3:615.1 (075.8)
ББК 24 я73

Учебное издание

Барковский Евгений Викторович
Хрусталёв Владислав Викторович
Ткачёв Сергей Викторович и др.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ДЛЯ ПРОВИЗОРОВ

Учебно-методическое пособие

Ответственный за выпуск В. В. Хрусталёв
Компьютерный набор О. И. Смирновой
Компьютерная верстка Н. М. Федорцовой

Подписано в печать 18.05.16. Формат 60×84/16. Бумага писчая «Снегурочка».

Ризография. Гарнитура «Times».

Усл. печ. л. 12,32. Уч.-изд. л. 10,32. Тираж 114 экз. Заказ 638.

Издатель и полиграфическое исполнение: учреждение образования «Белорусский государственный медицинский университет».

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий № 1/187 от 18.02.2014.

Ул. Ленинградская, 6, 220006, Минск.

ISBN 978-985-567-564-9

© УО «Белорусский государственный медицинский университет», 2016

ПРЕДИСЛОВИЕ

Пособие предназначено для студентов фармацевтических факультетов медицинских вузов, изучающих предмет «Физическая и коллоидная химия». Книга представляет несомненный интерес и для студентов других факультетов медицинских вузов, желающих повысить свой уровень знаний в области физической химии.

Основу книги составляют лекции, которые первый автор (зав. кафедрой общей химии УО «БГМУ», д-р биол. наук, профессор Барковский Евгений Викторович) читал более четырёх лет для студентов 2-го курса фармацевтического факультета. Немало усилий было приложено для «перевода» материала на простой язык, понятный студентам медицинского университета, не имеющим, как правило, такого уровня подготовки по физике и математике, который имеют студенты химических факультетов общеобразовательных университетов.

Первая глава рецензируемого пособия содержит исчерпывающую информацию об основных понятиях термодинамики: о работе и теплоте, об обобщенных силах и координатах, об обратимых и необратимых термодинамических процессах. Эта часть пособия рассчитана на подготовку студентов не только к последующим главам пособия, но и к изучению всех остальных разделов физической и коллоидной химии. Также в этой главе подробно разобран первый закон термодинамики, сочетающий как математические выкладки, так и логическое обоснование применения всех приведенных уравнений.

Вторая глава посвящена ключевому понятию физической химии — энтропии, раскрывающемуся как во втором, так и в третьем законе термодинамики. Важно подчеркнуть, что понятие энтропии в первую очередь рассматривается со статистической точки зрения — более понятной для студентов медицинских вузов.

Третья глава содержит уравнения для расчёта термодинамических потенциалов и примеры процессов, к которым они могут быть применены.

И, наконец, завершающая четвертая глава посвящена термодинамике химического равновесия.

ГЛАВА 1

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕРМОХИМИЯ

Основные понятия и определения. Системы: изолированные, закрытые и открытые. Состояние системы. Функции состояния. Внутренняя энергия системы. Функции процесса: работа и теплота. Процессы: изобарные, изотермические, изохорные и адиабатические. Обратимые и необратимые в термодинамическом смысле процессы. Максимальная работа процесса. Полезная работа.

Первый закон термодинамики. Математическое выражение 1-го закона. Энтальпия. Изохорная и изобарная теплоты процесса и соотношение между ними. Закон Гесса. Термохимические уравнения. Стандартные теплоты образования и сгорания веществ. Расчет стандартного теплового эффекта химических реакций по стандартным теплотам образования и сгорания веществ. Зависимость теплоты процесса от температуры, уравнение Кирхгофа.

1.1 ВВЕДЕНИЕ

Термодинамика — физическая дисциплина, изучающая любые макроскопические системы, изменение состояния которых связано с передачей энергии в форме теплоты и/или работы. Химическая термодинамика применяет термодинамические методы для анализа химических и физико-химических явлений: химических реакций, фазовых переходов и процессов в растворах (растворение, испарение, кристаллизация и т. п.).

Химическая термодинамика является теоретической основой биоэнергетики — науки о превращениях энергии в живых организмах и специфических особенностях превращения одних видов энергии в другие в процессе жизнедеятельности. В живом организме существует тесная взаимосвязь между процессами обмена веществ и энергии. Обмен веществ является источником энергии всех жизненных процессов. Осуществление любых физиологических функций (движение, поддержание постоянства температуры тела, выделение пищеварительных соков, синтез в организме нуклеиновых кислот, белков, липидов, углеводов и т. п.) требует затраты энергии. Источником всех видов энергии в организме являются питательные вещества (белки, жиры, углеводы), потенциальная химическая энергия которых в процессе обмена веществ превращается в другие виды энергии. Основным путем освобождения химической энергии, необходимой для поддержания жизнедеятельности организма и осуществления физиологических функций, являются окислительные процессы.

Химическая термодинамика позволяет установить связь между энергетическими затратами при выполнении человеком определенной работы и калорийностью питательных веществ, дает возможность понять энергетическую сущность биосинтетических процессов, протекающих за счет энергии, высвобождаемой при окислении питательных веществ.

Знание стандартных термодинамических величин соединений позволяет проводить термохимические расчеты для энергетической характеристики различных биохимических процессов.

Применение термодинамических методов дает возможность количественно оценить энергетику структурных переходов белков, нуклеиновых кислот, липидов и биологических мембран.

В практической деятельности врача термодинамические методы наиболее широко используются для определения интенсивности основного обмена при различных физиологических и патологических состояниях организма, а также для определения калорийности пищевых продуктов.

Общие закономерности, которым подчиняются равновесные гетерогенные системы, состоящие из любого числа фаз и любого числа компонентов, устанавливаются правилом фаз Гиббса. Руководствуясь этим правилом, строят диаграммы, которые позволяют определить состояние системы при нагревании, охлаждении и при изменении ее состава. В фармации, пользуясь диаграммами состояния, можно определять оптимальные условия приготовления и хранения лекарственных форм с заданными свойствами. Изучение фазовых равновесий позволяет грамотно решать вопросы, связанные с очисткой лекарственных веществ перегонкой с водяным паром. С помощью фазовых диаграмм можно решать вопросы совместности лекарственных форм при их изготовлении и возможности химического взаимодействия между отдельными компонентами.

Знание термодинамики растворов и электрохимии лежит в основе приготовления большинства жидких лекарственных препаратов, контроля производства лекарственных веществ и анализа готовых фармакопейных препаратов.

Задачи химической термодинамики:

1. Количественное определение энергетических эффектов химических и физико-химических процессов.
2. Установление критериев принципиальной возможности самопроизвольного протекания химических реакций.
3. Установление критериев равновесного состояния термодинамических систем.

1.2 ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Термодинамическая система. Всякий материальный объект, состоящий из большого числа частиц (молекул, атомов, ионов), выбранный для изучения его свойств и отделенный от остального мира (окружающей среды) реальной или воображаемой контрольной поверхностью, называется *термодинамической системой*. Это может быть кристалл минерала, раствор любого вещества в какой-либо емкости, газ в баллоне, отдельная клетка организма или организм в целом. При взаимодействии системы с окружающей средой она может получать или отдавать энергию в форме теплоты и/или работы. Так, горячее тело, охлаждаясь, отдает часть энергии окружающему воздуху. Газ, заключенный в цилиндр, закрытый поршнем, при расширении совершает работу против внешнего давления. Кроме того, система может обмениваться со средой веществом, например, в результате испарения жидкости в окружающую среду.

В зависимости от способности системы обмениваться с окружающей средой энергией и веществом различают *изолированные, закрытые и открытые системы*.

Изолированной системой называют систему, которая не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией. Изолированных систем в природе нет, если не считать изолированной системой нашу Вселенную в целом. Изолированные системы — это идеальные системы, в которых традиционно моделируются термодинамические процессы методом мысленного эксперимента. В первом приближении в качестве примера изолированной системы можно привести жидкость в герметично закрытом термосе. Эту систему можно считать изолированной на небольших промежутках времени, когда незначительным, но все же имеющим место, теплообменом можно пренебречь.

Систему, которая обменивается с окружающей средой энергией в форме теплоты и/или механической работы, но не обменивается веществом, называют *закрытой*. Пример — жидкость в герметично закрытом сосуде с теплопроводящими стенками.

Состав изолированных и закрытых систем может изменяться в результате протекания химических реакций* (*химический состав*) и перераспределения веществ между частями системы (*фазовый состав*).

Открытой системой называют систему, обменивающуюся с окружающей средой и веществом, и энергией. Примеры — живые организмы по отношению к окружающей среде, клетка по отношению ко всему организму в целом. В открытых системах состав может изменяться не только в результате протекания химических реакций и фазовых переходов, но и за

* В данном контексте химическая реакция рассматривается как разновидность процесса, при котором наблюдается изменение химического состава системы.

счет переноса вещества через контрольную поверхность, принятую за внешнюю границу открытой системы.

Следует напомнить, что любая термодинамическая система является моделью реального объекта, поэтому её соответствие реальности зависит от тех приближений, которые выбраны в рамках используемой модели.

Состояние системы, стандартное состояние. *Состоянием системы* называется совокупность термодинамических (физических и химических) свойств, характеризующих эту систему. Термодинамическое состояние системы задается указанием её термодинамических переменных: объема V , давления p , температуры T , концентраций различных компонентов и в ряде случаев некоторых других.

Состояния системы можно подразделить на два типа: *равновесные* и *неравновесные*. В системе, находящейся в равновесном состоянии, не происходит никаких наблюдаемых макроскопических изменений и отсутствуют потоки вещества и теплоты. Все термодинамические переменные такого состояния — *равновесные переменные* — сохраняют свое значение неограниченно долго.

Для систем с переменным объемом (подвижными границами) условие равновесия заключается в равенстве давлений: $p_{\text{внутр.}} = p_{\text{внешн.}}$ (*механическое равновесие*); для систем, способных обмениваться теплотой с окружающей средой — это равенство температур: $T_{\text{внутр.}} = T_{\text{внешн.}}$ (*термическое равновесие*).

Любая система, достигнув состояния равновесия, не может самопроизвольно из него выйти. Это положение не распространяется на микроскопические системы с малым числом частиц, которые могут самопроизвольно выходить из состояния равновесия. Это явление называют *флуктуациями*. В статистической физике показано, что нижний предел для числа структурных единиц (молекул, атомов, ионов) в термодинамической системе составляет 10^{18} ($1,7 \cdot 10^{-6}$ моль).

Изменить равновесное состояние системы можно только за счет внешних воздействий. Обычно только равновесные состояния относят к термодинамическим состояниям системы.

Все остальные состояния относятся к неравновесным. Если система находится в неравновесном состоянии, она самопроизвольно изменяется (*эволюционирует*). При постоянстве внешних условий на контрольной поверхности направление такой эволюции всегда одно и то же — термодинамические переменные системы изменяются по направлению к своим равновесным значениям: $T \rightarrow T_{\text{равн.}}$; $p \rightarrow p_{\text{равн.}}$ и т. д.

Это утверждение не выполняется для систем астрономического масштаба. Системы галактического размера самопроизвольно не приходят в состояние равновесия, по-видимому, благодаря дальнедействующим гравитационным силам.

Для сравнения свойств термодинамических систем необходимо точно указать их состояние. С этой целью введено понятие — *стандартное состояние*, за которое для индивидуальной жидкости или твердого тела принимается такое термодинамически устойчивое состояние, в котором они существуют при давлении в 1 атм (101315 Па) и температуре 298,15 К (абсолютная температура определяется следующим образом: $T = t \text{ }^\circ\text{C} + 273,15$, где $t \text{ }^\circ\text{C}$ — температура в стоградусной шкале Цельсия).

Для газов и паров стандартное состояние отвечает гипотетическому состоянию, в котором газ при давлении в 1 атм подчиняется законам идеальных газов при абсолютной температуре 298,15 К.

Величины, относящиеся к стандартному состоянию, обозначают верхним индексом «0», а температура указывается нижним индексом. Например: ΔH_{298}^0 .

Термодинамические переменные системы. Все физические величины, выражающие свойства большого количества структурных элементов (атомов, молекул, ионов) системы и характеризующие то или иное ее макроскопическое свойство, называются *термодинамическими переменными*. Опыт показывает, что значения физических величин, характеризующих состояние системы, не являются независимыми друг от друга. Следовательно, для задания состояния системы нет необходимости указывать значения всех физических величин. Те физические величины, значения которых полностью определяют состояние системы, называются *независимыми переменными*. От величин независимых переменных зависят значения всех остальных физических величин, которые являются, следовательно, функциями этих независимых переменных и поэтому называются *функциями состояния*.

Первоначальный выбор независимых термодинамических переменных может быть любым, но если он уже сделан, то его нельзя произвольно менять в процессе решения задачи, и поэтому все переходы от одной совокупности независимых переменных к другой нужно производить в соответствии с имеющимися для этого математическими правилами. В качестве независимых переменных обычно выбирают переменные, поддающиеся непосредственному измерению, например, давление p , объем V , температура T .

Переменные, которые фиксированы условиями существования системы, и, следовательно, не могут изменяться в пределах рассматриваемой задачи, называются *термодинамическими параметрами*.

Термодинамические переменные принято подразделять на *экстенсивные* и *интенсивные*. К первому типу относят *суммирующиеся* переменные, которые прямо пропорциональны массе системы или числу частиц. Примерами служат внутренняя энергия (U), объем (V), теплоемкость (C), количества входящих в систему химических веществ, задаваемые числами молей (n_A, n_B, \dots) и т. п. Экстенсивные переменные зависят от количества

вещества и следуют закону сложения или, как говорят математики, закону аддитивности, т. е. значение экстенсивной переменной для системы в целом складывается из значений экстенсивных переменных отдельных частей этой системы. Например, объем системы (V) в целом складывается из объемов отдельных частей системы:

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + \dots V_n.$$

Ко второму типу относят *выравнивающиеся* переменные, не зависящие от массы системы или числа частиц. Переменными такого рода являются температура (T), давление (p), поверхностное натяжение (σ) и др. Иными словами, интенсивные переменные имеют одинаковые значения для любой макроскопической части однородной термодинамической системы, находящейся в равновесии. Так, если система находится в равновесии, то температура каждой части системы одинакова и равна температуре системы в целом (T):

$$T = T_1 = T_2 = T_3 = \dots T_n.$$

То же можно сказать о любой другой интенсивной переменной, например, о давлении:

$$p = p_1 = p_2 = p_3 = \dots p_n.$$

Интенсивные переменные не являются аддитивными.

Можно заметить, что интенсивные величины имеют смысл удельных, т. е. составляют часть экстенсивного свойства, приходящуюся на одну определенную часть системы. Например, давление — это сила, приходящаяся на единицу площади поверхности, молярная концентрация — количество вещества, приходящееся на единичный объем и т. д.

Таким образом, если несколько систем приводятся в контакт, так что в результате получается одна система, то *интенсивные величины выравниваются*, а *экстенсивные складываются*.

Особое место в химической термодинамике занимают переменные, выражающие *количественный состав* системы. В гомогенных однородных системах речь идёт о химическом составе, а в гетерогенных — о химическом и фазовом составе. В изолированных и закрытых системах состав может изменяться в результате химических реакций и перераспределения веществ между различными частями системы, в открытых — не только в результате химических реакций и фазовых превращений, но и за счёт переноса вещества через контрольную поверхность.

Вещества, из которых состоит система, которые могут быть выделены из нее и существовать вне системы, называют *составляющими*. Составляющие и их количества могут изменяться при протекании химической реакции. Однако концентрации составляющих в реакционной смеси не являются независимыми друг от друга. Поэтому для описания состава реакционной системы нет необходимости указывать концентрации всех веществ. Всегда можно выбрать некоторый *минимальный* набор веществ,

достаточный для описания состава системы. Такие составляющие системы называют *независимыми составляющими*, или *компонентами*.

Интенсивные переменные можно задавать отдельно для системы и окружающей среды. Интенсивные термодинамические переменные, различия значений которых как между термодинамической системой и окружающей средой, так и между отдельными частями системы являются причиной возникновения обмена энергией между ними, называют *обобщенными силами*, или *потенциалами*.

Каждой форме обмена энергией соответствует своя обобщенная сила (потенциал). Так, передача энергии в форме механической работы возникает только в том случае, если давления, действующие на границе системы изнутри и извне или между отдельными частями одной системы, не равны друг другу. Отсюда, *механической обобщенной силой (потенциалом) является давление*.

Передача энергии в форме теплоты осуществляется вследствие различия в температурах системы и окружающей среды или между отдельными частями одной системы. Следовательно, *тепловой обобщенной силой (потенциалом) является абсолютная термодинамическая температура*.

В отличие от давления и температуры, роль которых как причин механического и теплового взаимодействия наглядна и очевидна, количественная мера той величины, которая обуславливает возникновение химического или фазового превращения, оказывается скрытой от непосредственного наблюдения и восприятия. В 1876 г. У. Гиббс ввел в термодинамику величину, характеризующую *причину химических и фазовых превращений*, назвав ее *химическим потенциалом* (μ), величину которого нельзя непосредственно измерить каким-либо прибором, однако ее можно вычислить через другие, измеряемые физические величины.

Теперь перейдем к рассмотрению тех термодинамических переменных, по изменению значений которых можно судить о наличии обмена энергией между системой и средой или между отдельными частями одной системы. Опыт показывает, что каждой форме обмена энергией между системой и окружающей средой соответствует своя, специфическая термодинамическая переменная, которая обязательно изменяется при наличии обмена энергией в данной форме и остается постоянной при отсутствии взаимодействия данного рода. Экстенсивные термодинамические переменные системы, которые обязательно изменяются при наличии взаимодействия в данной форме и остаются постоянными при отсутствии взаимодействия данного рода, называются *обобщенными координатами*, или *координатами состояния системы*.

Наиболее просто обнаруживается координата состояния, соответствующая обмену энергией в механической форме. По смыслу определения понятия механической работы эта форма передачи энергии связана

с перемещением точки приложения механической силы. Поэтому обмен механической работой между системой, представляющей собой газообразное вещество, и окружающей средой обязательно связан с изменением объема системы. Следовательно, *механической координатой состояния системы является объем* термодинамической системы.

Химические реакции и фазовые превращения сопровождаются изменением количеств, составляющих системы, принимающих участие в этих процессах. При постоянстве общей массы составляющих масса одних увеличивается за счет уменьшения массы других. При этом постоянство масс, составляющих свидетельствует об отсутствии химических или фазовых превращений в системе.

Таким образом, *химической и фазовой координатой состояния системы является количество вещества* отдельных составляющих. В химической термодинамике принято характеризовать количество вещества не массой, а числом молей данного вещества.

В рассмотренных случаях роль объема и массы как координат состояния настолько очевидна, что именно изменение этих величин положено в основу определения соответствующего рода взаимодействия (работа есть передача энергии при деформации, химическое превращение есть изменение количества данной составляющей за счет превращения ее в другие составляющие).

Сложнее обстоит вопрос с координатой состояния, соответствующей тепловому взаимодействию. Тщательный анализ изменений в системах, сопровождающих обмен энергией в форме теплоты, позволил Р. Клаузиусу в 1856 г. указать способ вычисления величины, обладающей всеми свойствами тепловой координаты состояния. Эта величина была названа Р. Клаузиусом *энтропией* (S). Понимание физического смысла энтропии затруднено тем обстоятельством, что ее величина не может быть измерена никаким прибором (в термодинамике используется ряд величин, не поддающихся непосредственному измерению приборами). Можно себе представить, какой абстрактной и мало понятной величиной оставался бы объем V , если бы единственным способом его определения было использование обычного уравнения механики в форме соотношения $dV = \delta A_{\text{мех}}/p$. Между тем единственным источником сведений об энтропии в термодинамике является уравнение $dS = \delta Q/T$ (см. уравнение 1.25).

Трудность восприятия энтропии как физического параметра имеет и другую причину. Изменение внутренней энергии макроскопической системы, как и энтропии, может быть только вычислено, но не измерено. Тем не менее трактовка энергии в термодинамике не вызывает каких-либо трудностей потому, что энергия присуща каждой отдельной частице и энергию системы в целом легко воспринимать как некоторую суммарную величину. В отличие от энергии, энтропия выражает свойства статистического набора молекул, но не отдельных частиц. Отдельная частица

не обладает энтропией. В этом отношении энтропия S — один из сложных параметров теоретической физики. Более чем 150-летний опыт использования понятия энтропии в термодинамике подтверждает правильность представления о ней как о тепловой координате состояния, т. е. как о физической величине, изменение которой однозначно связано с наличием обмена энергией в форме теплоты.

Таким образом, *обобщенные силы (потенциалы) — это интенсивные термодинамические переменные, различие в значениях которых в системе и окружающей среде или между различными частями системы, является причиной обмена энергией в той форме, которая соответствует каждой обобщенной силе, а обобщенные координаты (координаты состояния) — это экстенсивные термодинамические переменные, которые изменяются под действием соответствующих обобщенных сил (потенциалов)*. Понятие «обобщенный» подразумевает, что силы и координаты могут иметь произвольные размерности, но их произведение имеет размерность энергии.

Уравнение состояния. Знание состояния системы предполагает знание ее термодинамических свойств. Однако, как указывалось выше, для однозначной характеристики состояния системы нет необходимости указывать все ее свойства или даже большую их часть. Дело в том, что свойства системы не независимы. Между ними существуют определенные функциональные связи, т. е. с изменением одной из термодинамических переменных происходит изменение и других. Поэтому в большинстве случаев достаточно указать какое-то небольшое число свойств, а остальные окажутся строго определенными.

Другими словами, в равновесной термодинамической системе ее термодинамические параметры связаны между собой определенными математическими уравнениями — *уравнениями состояния*.

Самое простое уравнение состояния имеет *идеальный газ — совокупность невзаимодействующих частиц, размером (объемом) которых можно пренебречь* — уравнение Клапейрона–Менделеева:

$$pV = nRT, \quad (1.1)$$

где p — давление, V — объем, n — число молей идеального газа, T — его абсолютная температура и R — универсальная газовая постоянная.

Для изотермического превращения идеального газа (превращение при постоянной температуре) имеем $pV = const$.

Уравнение (1.1) включает четыре переменные, из которых лишь три независимы, а четвертая может быть выражена как функция независимых:

$$p = \frac{nRT}{V}; \quad V = \frac{nRT}{p}; \quad n = \frac{pV}{RT}; \quad T = \frac{pV}{nR}.$$

Таким образом, каждая переменная системы является функцией трех других ее переменных.

Поскольку набор переменных одинаков, все четыре формулы представляют варианты записи одного уравнения состояния.

Из уравнения (1.1) следует, что для определения состояния идеального газа при отсутствии каких-либо воздействий со стороны окружающей среды достаточно знать численные значения любых трех из четырех величин p, V, T, n . Четвертый параметр может быть найден из уравнения состояния. Следует указать, что уравнение состояния связывает значения переменных, относящихся к одному и тому же состоянию.

Реальные газы лишь приближенно описываются уравнением состояния идеального газа. Для описания поведения реальных газов используют более сложные уравнения состояния, в которых учитываются межмолекулярные взаимодействия.

Термодинамические функции. Кроме термодинамических переменных в термодинамике широко используются величины, называемые *термодинамическими функциями*. Термодинамические функции бывают двух видов: *функции состояния* и *функции процесса*.

Функция состояния — такое свойство системы, величина которого полностью определяется данным состоянием системы, а ее изменение не зависит от пути и способа проведения процесса, а зависит только от начального и конечного состояний системы (пример — внутренняя энергия U , энтальпия H , энергия Гельмгольца F , энергия Гиббса G , энтропия S). Термодинамические переменные (объем V , давление p , температуру T) также можно считать функциями состояния, так как они однозначно характеризуют состояние системы.

Функции состояния характеризуются следующими свойствами:

1) с математической точки зрения утверждение о независимости изменения свойства от пути проведения процесса эквивалентно положению о том, что бесконечно малое изменение функции f является *полным дифференциалом* (обозначается df). Символ «d» используется для обозначения дифференциалов (от лат. *differentia* — разность, различие), т. е. для обозначения бесконечно малого изменения* любой функции или переменной системы.

В самом деле, любое свойство системы можно по крайней мере в общем виде представить как функцию других свойств. Например,

$$V = f(p, T), \quad (1.2)$$

Эту функцию можно продифференцировать:

$$dV = df(p, T) = (\partial V / \partial p)_T dp + (\partial V / \partial T)_p dT, \quad (1.3)$$

Таким образом, бесконечно малое изменение свойства выражается полным дифференциалом.

* Бесконечно малая величина меньше всякой конечной величины и, всё же, не равна нулю.

2) при конечном изменении системы, например, при переходе из состояния I в состояние II, полное изменение функции определяется только этими состояниями и будет суммироваться из малых изменений на бесконечно малых отрезках пути. Иными словами, полное изменение функции состояния можно представить интегралом:

$$\int_1^2 dV = \int_1^2 df(p, T) = V_2 - V_1 = \Delta V, \quad (1.4)$$

где \int — знак *интеграла*, который означает предел суммы, когда величины dV_j становятся бесконечно малыми, а их общее число — бесконечно большим;

$\int_1^2 dV$ означает сумму бесконечно малых приращений объема dV ;

символы 1 и 2, стоящие сверху и снизу у интеграла, называются *пределами интегрирования*; они означают, что процесс интегрирования (суммирования) проводится по интервалу от начального объема V_1 до конечного V_2 ; Δ (дельта) обозначает конечную разность свойства системы.

Таким образом, интеграл полного дифференциала функции V равен $V_2 - V_1 = \Delta V$. Согласно теореме математического анализа, *интеграл от полного дифференциала не зависит от пути интегрирования*. Таким образом, утверждение о независимости изменения свойства от пути можно заменить эквивалентным — изменение свойства является полным дифференциалом. Справедливо и обратное заключение — если изменение какой-либо величины не зависит от пути превращения, то эта величина является свойством системы.

Как упоминалось выше, dV соответствует столь малому изменению объема, при котором равенство (1.4) сохраняет силу независимо от того, каким способом система переходит от состояния с объемом V_1 в состояние с объемом V_2 . Правильнее было сказать так: объем — это величина, при интегрировании (суммировании) бесконечно малых приращений (дифференциалов) которой по данному интервалу получается один и тот же результат независимо от способа прохождения этого интервала. Поэтому мы используем символ dV для обозначения малых приращений и называем соответствующую величину *точным* или *полным* дифференциалом. Величины, подобные в этом отношении объему V (т. е. имеющие точные дифференциалы), называются *функциями состояния*.

3) в результате любого циклического процесса (процесса, в результате протекания которого, система возвращается в исходное состояние) функция состояния не изменяется, следовательно:

$$\oint df = 0, \quad (1.5)$$

где \oint обозначает интегрирование по циклу.

Обращение в нуль интеграла по циклу эквивалентно утверждению о том, что подынтегральное выражение представляет собой полный (точный) дифференциал. Математики используют следующую формулировку: обращение в нуль интеграла по замкнутому циклу является необходимым и достаточным условием того, что подынтегральное выражение является полным дифференциалом.

Необходимо отметить, что отнесение физической величины к той или иной категории (независимая переменная или функция состояния) является в значительной мере формальным, так как она при различной постановке задачи может быть либо независимой переменной, либо функцией состояния. Поэтому любую величину, значение которой зависит только от состояния системы, т. е. принимает определенное, одинаковое значение всякий раз, когда система находится в заданном состоянии, независимо от способа, которым это состояние достигнуто, называют *функцией состояния*.

Функции процесса: работа и теплота. Обмен энергией между телами, составляющими термодинамическую систему, и телами окружающей среды может осуществляться двумя способами.

Первый способ обмена энергией обусловлен наличием силовых полей или внешнего давления. При этом обмене тело должно передвигаться в силовом поле или под воздействием внешнего давления изменять свой объем. Такая передача энергии одного тела другому характеризуется организованным, упорядоченным движением всех частиц термодинамического тела и не зависит от температуры тел.

Такой способ обмена энергией называется *передачей энергии в форме работы*, а энергия, передаваемая одним телом другому при их взаимодействии, не зависящая от температуры этих тел и не связанная с переносом тела от одного тела к другому, называется *работой процесса*. Например, совершение работы при сжатии газа. Молекулы газа, находящегося в цилиндре под поршнем, пребывают в непрерывном хаотическом, неупорядоченном движении (рис. 1.1, а). Однако когда под влиянием окружающей среды поршень начинает перемещаться, т. е. совершать механическую работу, то на беспорядочное движение молекул газа накладывается организованное движение: все молекулы получают некоторое смещение в направлении движения поршня (рис. 1.1, б).

Электрическая работа тоже связана с упорядоченным, организованным движением в определенном направлении электрически заряженных частиц материи (ионов, электронов).

Таким образом, под работой процесса следует понимать различные формы упорядоченного движения частиц, общей чертой которых является перемещение масс, охватывающих очень большие числа молекул (т. е. макроскопических масс) под действием каких-либо сил, направленных на преодоление противодействующих сил различной природы. Таковы под-

нятие тел в поле тяготения, переход некоторого количества электричества от большего электростатического потенциала к меньшему, расширение газа, находящегося под давлением против внешнего давления, и другие. Работа считается положительной, если она совершается *системой* над окружающей средой*.

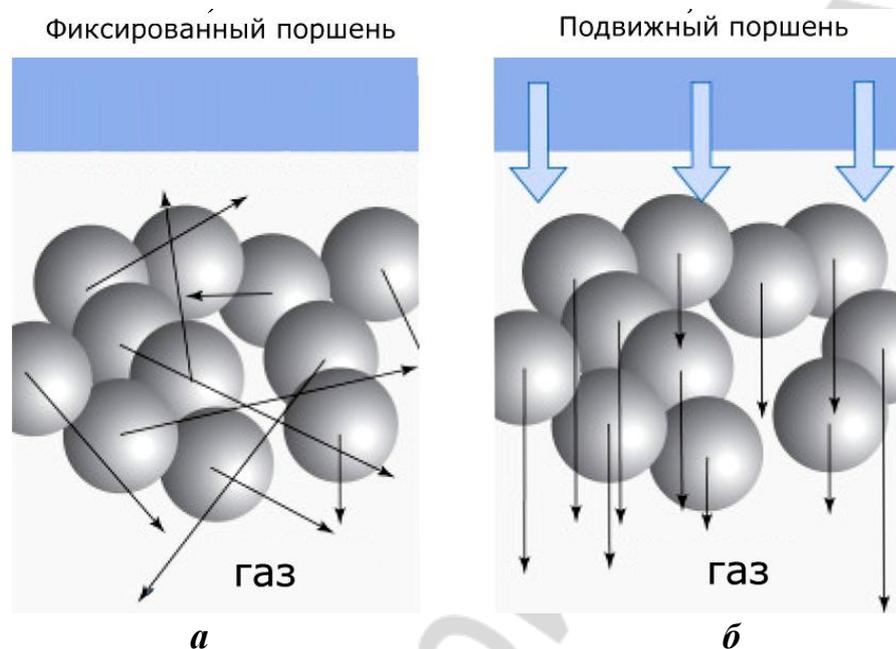


Рис. 1.1. К пояснению понятия «работа»

Наиболее наглядным примером обмена энергией в форме работы является механическая работа. Она производится при перемещении тела под действием механической силы. Без движения (перемещения в пространстве) механической работы быть не может.

При передаче энергии в форме работы одно тело (система) развивает определенным образом направленную силу, за счет которой производится работа над другим телом (системой), к которому эта сила приложена. При этом тело, производящее работу, передает часть своей энергии телу, над которым производится работа. Следует иметь в виду, что словом «работа» обозначают как сам процесс передачи энергии (процесс взаимодействия), так и количество передаваемой энергии, обозначаемое символом A .

Система выполняет работу, если она действует с некоторой силой, направленной на преодоление сопротивления. Количество механической работы A , затраченной на перемещение тела, равно произведению приложенной силы F на расстояние l , на котором эта сила преодолевает сопротивление:

$$A = F \cdot l. \quad (1.6)$$

* В некоторых изданиях придерживаются другой системы знаков: работа считается положительной, если она совершается окружающей средой над системой.

Другими словами, количество механической работы представляет собой количество энергии, переданной в форме механической работы.

Традиционно механическую работу представляют как работу расширения или сжатия газа.

Рассмотрим прямоугольный поршень, показанный на рис. 1.2.

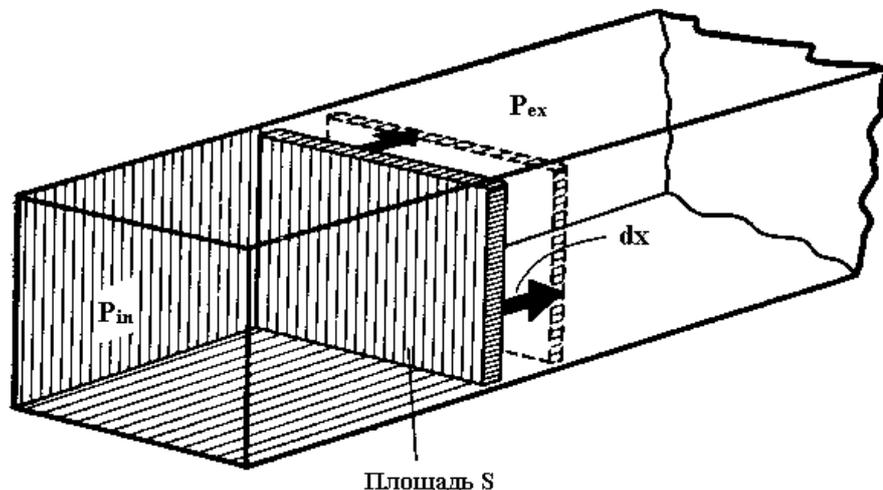


Рис. 1.2. Расчет работы расширения газа

Представим, что поршень не имеет массы, передвигается без трения и идеально пригнан. Придав поршню такие свойства, можно основной упор сделать лишь на свойствах газа и не учитывать технологические недостатки. Это позволяет сконцентрировать внимание на существе проблемы.

Внутри контейнера находится газ. Его давление равно p_{in} . Внешнее давление равно p_{ex} . Сила давления газа на внутреннюю поверхность поршня равна $p_{in} \cdot S$ (толкает поршень вправо), где S — площадь поршня. Сила с внешней стороны поршня $p_{ex} \cdot S$ (толкает поршень влево).

Пусть p_{ex} меньше p_{in} . В этом случае сила, движущая поршень наружу, больше и наблюдается расширение газа. Если поршень движется на расстояние dx по направлению к внешнему миру, то он движется против постоянной силы $p_{ex} \cdot S$. Работа, сделанная поршнем, определяется как (сила)·(расстояние), т. е. в данном случае равна $p_{ex} \cdot S \cdot dx$. Но $S \cdot dx$ — это объем, который проходит поршень в течение бесконечно малого расширения (запишем его как dV), и поэтому работа, произведенная системой над атмосферой, равна $p_{ex} \cdot dV$. Таким образом, работа, произведенная системой при изменении объема газа на величину dV против внешнего давления p_{ex} , определяется выражением:

$$\delta A = p_{ex} dV, \quad (1.7)$$

где δA — бесконечно малое количество работы, dV — бесконечно малое изменение объема. Символ δ (малая буква «дельта») применяется для обозначения бесконечно малого количества, в отличие от знака дифференциала d .

Различие в обозначениях d и δ связано с тем, что бесконечно малое изменение объема, являющегося функцией состояния, обладает свойствами полного дифференциала; а элементарные количества работы, как и теплоты, являющиеся функциями процесса, свойствами полного дифференциала не обладают.

Прежде чем продолжить изложение, важно установить, что означает слово «работа» в данном контексте. В термодинамике работе придается особый смысл. Работа обнаруживает себя в виде влияния системы на окружающую среду. Когда система совершает работу, она производит ее над окружением (например, поднятие тела в поле тяготения — изменение высоты, на которой находится тело). Когда «работа» производится над системой, то способность окружающей среды к совершению работы уменьшается (понижение высоты тела в поле тяготения). Когда «работу» рассчитывают, всегда имеют в виду изменение, обнаруживаемое в окружающей среде, и это изменение можно наблюдать в данном случае как увеличение или уменьшение высоты положения тела.

Перейдем теперь к некоторым примерам вычисления работы при расширении идеального газа при разных условиях (различными путями). Другими словами, рассмотрим, что можно извлечь из уравнения (1.7).

1. *Изотермическое свободное расширение идеального газа в вакуум.* Если $p_{\text{ex}} = 0$, следовательно, газ не производит работы по расширению, так как ничто не толкает поршень в обратную сторону — системе не над чем производить работу: $A = 0$. Следовательно, и $Q = 0$, так как, исходя из свойств идеального газа, $\Delta U = 0$. Рассмотренный процесс является случаем идеального неравновесного перехода.

2. *Изотермическое расширение против постоянного внешнего давления.* В этом случае газ расширяется до тех пор, пока внутреннее давление не уменьшится до внешнего. При расширении газа, когда $V_2 > V_1$, работа направлена на преодоление внешнего давления. Во время расширения противодействующее внешнее давление p_{ex} остается постоянным (например, когда снаружи поршня находится атмосфера внешнего мира), и работа, производимая системой при каждом последующем смещении dV , равна $p_{\text{ex}}dV$. Общая работа, произведенная системой при расширении от $V_{\text{нач.}}$ до $V_{\text{кон.}}$, есть сумма (интеграл) этих последовательных равных вкладов. Поскольку $p_{\text{ex}} = \text{const}$, то p_{ex} можно вынести за знак интеграла:

$$A = \int_{V_{\text{нач.}}}^{V_{\text{кон.}}} p_{\text{ex}} dV = p_{\text{ex}} \int_{V_{\text{нач.}}}^{V_{\text{кон.}}} dV = p_{\text{ex}} (V_{\text{кон.}} - V_{\text{нач.}}). \quad (1.8)$$

Таким образом, работа, произведенная системой над внешней средой, равна $A = p_{\text{ex}}\Delta V$, т. е. пропорциональна постоянному внешнему давлению и изменению объема газа $\Delta V = V_{\text{кон.}} - V_{\text{нач.}}$. Этот результат можно проиллюстрировать графически (рис. 1.3).

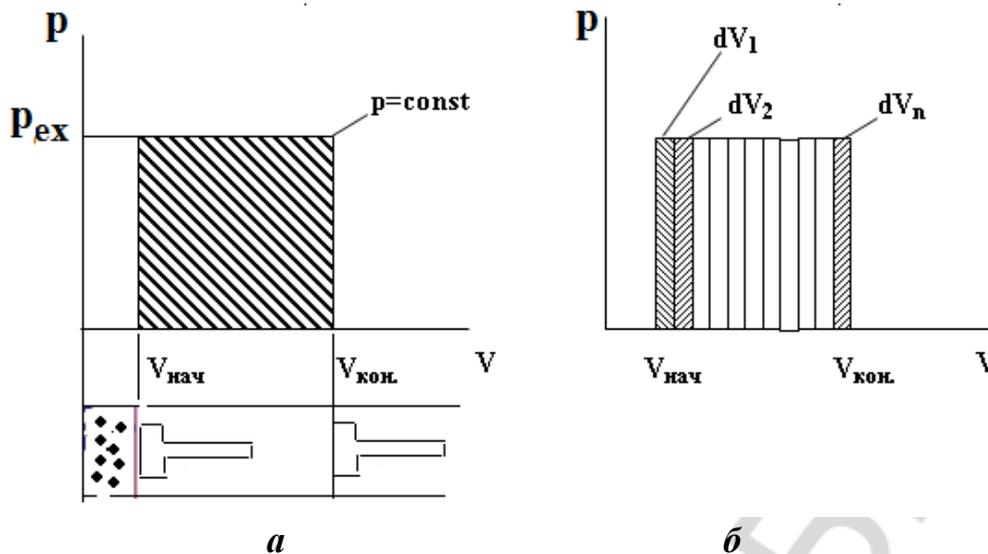


Рис. 1.3. Работа расширения газа против постоянного внешнего давления

На рис. 1.3 представлена p - V -диаграмма процесса расширения газа от $V_{\text{нач.}}$ до $V_{\text{кон.}}$ при постоянном внешнем давлении; работа процесса равна заштрихованной площади $p_{\text{ex}}(V_{\text{кон.}} - V_{\text{нач.}})$ (рис. 1.3, а). Теперь разобьем эту площадь на полоски, как показано на рис. 1.3, б. Площадь первой полоски равна $p_1 dV_1$, второй — $p_2 dV_2$ и т. д., где dV_j — ширина каждой полоски, (напомним, что каждое произведение $p_j dV_j$ представляет элементарную работу δA_j). Таким образом, полная работа равна полной площади, которая получается сложением площадей всех отдельных полосок:

$$A = p_1 dV_1 + p_2 dV_2 + \dots + p_n dV_n = \sum_{j=1}^n p_j dV_j = \int_{V_{\text{нач.}}}^{V_{\text{кон.}}} p dV = p_{\text{ex}} \int_{V_{\text{нач.}}}^{V_{\text{кон.}}} dV = p_{\text{ex}} \Delta V, \quad (1.9)$$

где символ $\sum_{j=1}^n p_j dV_j$ означает сумму всех членов от $j = 1$ до $j = n$; символ

$\int_{V_{\text{нач.}}}^{V_{\text{кон.}}}$ означает сумму всех членов по интервалу от начального объема до конечного, когда все dV_j стремятся к нулю; его называют интегралом от $p dV$ в пределах от $V_{\text{нач.}}$ до $V_{\text{кон.}}$

Отметим, что проделанная работа зависит от внешнего давления. Давление газа внутри поршневого цилиндра может измениться с изменением объема, однако проделанная работа от этого изменения не зависит. Единственное требование состоит в том, чтобы внутреннее давление превышало внешнее, т.е. чтобы система расширялась, а не сжималась.

3. Изотермическое обратимое расширение против переменного внешнего давления. В термодинамике обратимым называется процесс, который можно в любой момент времени заставить протекать в обрат-

ном направлении, изменив какую-нибудь переменную на бесконечно малую величину. Обратимый процесс часто определяют как ряд последовательных состояний равновесия (более подробно термодинамически обратимые процессы рассмотрены ниже в этой главе в разделе «Термодинамические процессы»).

Работа расширения против постоянного внешнего давления $A = p_{\text{ex}}\Delta V$ не равна всей энергии, выделившейся при расширении, что связано с необратимым превращением части работы в теплоту (часто для её обозначения используют термин «некомпенсированная теплота»). Каким образом увеличить эту работу? Очевидно, для этого нужно сделать внешнее давление p_{ex} как можно больше на протяжении пути $V_1 \rightarrow V_2$. Однако мы не можем сделать его больше равновесного давления газа p_{in} , поскольку в этом случае поршень стал бы двигаться в обратном направлении. Оптимальный вариант реализуется, если внешнее давление p_{ex} только на бесконечно малую величину меньше, чем внутреннее p_{in} . При этом будет происходить *бесконечно малое расширение газа*. Если, однако, внешнее давление увеличится на бесконечно малую величину, то оно будет больше внутреннего, и это вызовет *бесконечно малое сжатие газа*. Это и есть обратимая ситуация в полном термодинамическом смысле, так как бесконечно малое изменение осуществляет перемену направления процесса: вместо расширения происходит сжатие. В противоположность этому предположим, что внешнее давление на значительную (измеримую) величину меньше внутреннего. В этом случае увеличение p_{ex} на бесконечно малую величину не сделает его больше внутреннего давления, и поэтому в данном случае расширение газа в термодинамическом смысле является *необратимым изменением*.

Если расширение заключенного в объем газа происходит обратимо, то это обязательно значит, что *на каждой стадии* расширения внешнее давление только на бесконечно малую величину меньше внутреннего $p_{\text{ex}} = (p_{\text{in}} - dp)$. Следовательно,

$$p_{\text{ex}} \cdot dV = (p_{\text{in}} - dp)dV = p_{\text{in}} \cdot dV - dp \cdot dV.$$

Член $dp \cdot dV$ несущественен, так как он представляет собой произведение двух бесконечно малых величин, и, следовательно, им можно пренебречь. Поэтому в формуле (1.7) можно подставлять давление самой системы (p_{in}), которое определяется по уравнению состояния. Но внутреннее давление может изменяться в процессе расширения. Отсюда следует, что при расчете предельной работы необходимо считать p_{ex} фактически равным внутреннему давлению p_{in} на каждой стадии расширения:

$$\delta A = p_{\text{ex}}dV = p_{\text{in}}dV, \quad (1.10)$$

Важно помнить, что, хотя в это выражение и входит давление заключенного в объем газа, оно входит лишь потому, что внешнее давление фактически равно ему (это обеспечивает обратимость). Общее количество ра-

боты, сделанное системой при изменении объема газа от $V_{\text{нач.}}$ до $V_{\text{кон.}}$, получается суммированием бесконечно малых вкладов $p_{\text{in}} \cdot dV$ (p_{in} в данном случае величина переменная и поэтому не может быть вынесена за знак интеграла):

$$A = \int_{V_{\text{нач.}}}^{V_{\text{кон.}}} p_{\text{in}} dV. \quad (1.11)$$

Мы не можем интегрировать уравнение в таком виде и должны сначала исключить одну из переменных. Если газ идеален и температура постоянна, то по закону идеальных газов можно выразить величину p через вторую переменную V . Для *одного моля* газа $p = RT/V$.

В этом случае можно записать, что на каждой стадии обратимого расширения идеального газа имеем $p_{\text{ex}} = p_{\text{in}} = RT/V$. Тогда получаем:

$$A = \frac{RT_1}{V_1} dV_1 + \frac{RT_2}{V_2} dV_2 + \frac{RT_3}{V_3} dV_3 + \dots + \frac{RT_n}{V_n} dV_n. \quad (1.12)$$

Такое выражение справедливо для любого процесса расширения. В изотермическом случае, который мы рассматриваем, его можно упростить, заметив, что все T_j одни и те же. Тогда, убрав из под знака интеграла постоянную величину RT , имеем:

$$\begin{aligned} A &= RT (dV_1/V_1 + dV_2/V_2 + \dots + dV_n/V_n) = \\ &= RT \sum_{j=1}^n dV_j / V_j = RT \int_{V_{\text{нач.}}}^{V_{\text{кон.}}} dV/V = RT \int_{V_{\text{нач.}}}^{V_{\text{кон.}}} \ln V. \end{aligned} \quad (1.13)$$

После интегрирования этого уравнения получим:

$$A = RT \ln(V_{\text{кон.}}/V_{\text{нач.}}) = RT \ln(p_{\text{нач.}}/p_{\text{кон.}})^*,$$

для n молей газа

$$A = nRT \ln(V_{\text{кон.}}/V_{\text{нач.}}) = nRT \ln(p_{\text{нач.}}/p_{\text{кон.}}) \quad (1.14)$$

Это *максимальное* значение работы при изотермическом обратимом расширении газа.

На рис. 1.4 изображена изотерма — кривая, которая представляет собой связь между p и V в процессе их изменения при постоянной температуре. Величина работы по-прежнему определяется заштрихованной площадью под кривой (изотермой), изображающей ход процесса, но теперь она *не равна произведению давления на изменение объема*, поскольку давление не остается постоянным. Для вычисления работы необходимо прибегнуть к интегрированию, т. е. разбить площадь на большое число очень тонких полос (ряд малых изменений объема), точно так же, как это мы сделали в случае постоянного давления. Далее предположим, что в течение

* При постоянной температуре давление газа обратно пропорционально объему $p_1/p_2 = V_2/V_1$.

каждого такого малого изменения объема давление остается постоянным. Результирующий график напоминает полку с книгами, высота которых постепенно уменьшается.

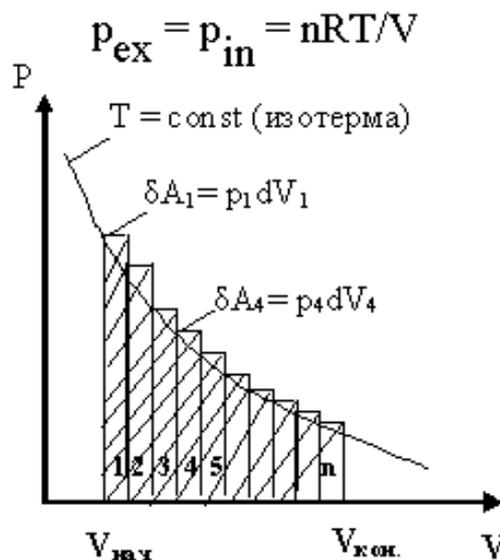


Рис. 1.4. Обратимая изотермическая работа расширения идеального газа

Если сложить все площади $p_j dV_j$ маленьких прямоугольников, мы получим неплохое приближение для площади между $V_{нач.}$ и $V_{кон.}$ Если сделать dV_j меньше и увеличить число прямоугольников, то приближение станет еще лучше. В пределе, когда величина dV_j становится бесконечно малой, сумма площадей $p_j dV_j$ будет равна площади под кривой между $V_{нач.}$ и $V_{кон.}$

В табл. 1.1 суммированы сведения о работе совершаемой идеальным газом, в некоторых процессах расширения.

Таблица 1.1

Работа идеального газа в некоторых процессах расширения $V_1 \rightarrow V_2$

Процесс	A
Расширение в вакуум	$A = 0$
Необратимое расширение против постоянного внешнего давления p_{ex} ($p_{ex} \neq p_{in}$; $p_{ex} = const$)	$A = p_{ex} \int_{V_1}^{V_2} dV = p_{ex}(V_2 - V_1)$
Изотермическое обратимое расширение ($p_{ex} = p_{in}$)	$A = \int_{V_1}^{V_2} p_{in} dV = RT \ln(V_2/V_1)$

Важно понимать, что в обратимом процессе система производит больше работы, чем в необратимом (между теми же состояниями), благодаря тому, что в необратимом процессе некоторая часть работы (потерянная работа) переходит в теплоту (некомпенсированная теплота), т. е.:

$$RT \ln(V_2/V_1) > p(V_2 - V_1).$$

Таким образом, $A_{потер.} = RT \ln(V_2/V_1) - p_{ex}(V_2 - V_1)$.

Эта нереализованная в виде работы энергия превращается внутри системы в теплоту, которую Клаузиус назвал «некомпенсированной теплотой»:

$$\delta Q_{\text{in}} = \delta A_{\text{потер.}}$$

В общем случае, если система может совершать не только механическую, но и другие виды работы, то при необратимом проведении процесса «потерянные» работы различных видов также переходят в теплоту.

Работы, большей, чем в обратимом процессе, получено быть не может, так как увеличение противодействующей силы даже на бесконечно малую величину приведет к сжатию газа.

На основании сказанного можно прийти к выводу о том, что *максимальная работа*, которая может быть получена от системы, переходящей из определенного начального в определенное конечное состояние, будет в том случае, когда переход происходит *обратимо*. Чем ближе система к *равновесию* (при котором тенденции к расширению и сжатию сбалансированы), тем больше можно получить работы. К сожалению, чем ближе к обратимости данное изменение, тем медленнее производится работа. Свободное расширение в вакуум происходит максимально быстро, но это не может принести практической пользы ($A = 0$). Обратимое расширение происходит бесконечно медленно, но производит максимальное количество работы.

Пример 1. 0,85 моля идеального одноатомного газа, первоначально находившегося под давлением 15 атм при 300 К, расширяется изотермически, пока давление не станет равным 1 атм. Рассчитайте совершенную при этом работу, если расширение проводится: а) обратимо и б) против внешнего давления 1 атм.

Решение. Из уравнения 1.14 следует, что по разнице в начальном и конечном давлении можно рассчитать работу в обратимом процессе.

$$\begin{aligned} \text{а) } A_{\text{обр.}} &= nRT \cdot \ln(V_2/V_1) = nRT \ln(p_1/p_2) = \\ &= (0,85 \text{ моль}) \cdot [8,314 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})] (300 \text{ К}) \ln(15/1) = 5749,9 \text{ Дж.} \end{aligned}$$

б) Работа, совершаемая при расширении газа необратимым путем в изотермических условиях при *постоянном* внешнем давлении p , равна:

$$A_{\text{необр.}} = p_{\text{ex}} (V_2 - V_1),$$

где p_{ex} — внешнее давление.

Поскольку $pV = nRT$, получим $V_1 = nRT/p_1$ и $V_2 = nRT/p_2$.

В системе СИ: $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$, $1 \text{ атм} = 101325 \text{ Н}/\text{м}^2$.

Таким образом,

$$\begin{aligned} A_{\text{необр.}} &= nRT \cdot p_2 (1/p_2 - 1/p_1) = \\ &= (0,85 \text{ моль}) \cdot [8,314 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})] \cdot (300 \text{ К}) (101325 \text{ Н}/\text{м}^2) (1/101325 \text{ Н}/\text{м}^2 - \\ &- 1/15 \cdot 101325 \text{ Н}/\text{м}^2) = 1978,9 \text{ Дж.} \end{aligned}$$

Ответ: $A_{\text{обр.}} = 5749,6 \text{ Дж}$ почти в 3 раза больше, чем $A_{\text{необр.}} = 1978,9 \text{ Дж}$.

Кроме работы расширения против внешнего давления существует еще много других видов работ. В общем случае работа A может совершаться против внешних сил различной природы. Такими силами могут быть внешнее давление, магнитные, электрические силы, силы поверхностного натяжения и другие силы, соответствующие различным формам движения материи.

Работа любого вида определяется двумя величинами, одна из которых является *обобщенной силой* (давление, температура, поверхностное натяжение, химический потенциал и т. д.), другая же — *обобщенной координатой* (объем, теплоемкость, количество вещества и т. д.). Если обобщенная сила сохраняет в данном процессе *постоянное значение*, то работа равна произведению обобщенной силы на *изменение* обобщенной координаты. Так, обычная механическая работа равна произведению приложенной силы (F) на расстояние (l); работа расширения против постоянного внешнего давления равна произведению давления (p) на изменение объема (ΔV); работа против силы земного тяготения равна произведению силы тяжести mg (где m — масса тела, а g — ускорение силы тяжести) на высоту (h) подъема тела; работа против электрических сил равна произведению э.д.с. (E) на количество переносимого электричества (число переносимых элементарных зарядов) q ; работа против сил поверхностного натяжения равна произведению коэффициента поверхностного натяжения (σ) на изменение площади поверхности жидкости (Ω) и т. д.

Рассмотрим еще один вид работы: работу химической реакции. Количественной мерой протекания химической реакции является количество прореагировавшего вещества (n). Это обобщенная координата. Обобщенная сила в химической реакции, как указывалось ранее, называется химическим потенциалом (μ). Работа химической реакции запишется в виде:

$$\delta A = \mu dn, \quad (1.15)$$

где dn — бесконечно малое изменение числа частиц определенного вещества в системе в результате реакции; μ — химический потенциал данного вещества.

В сложной системе при фазовых или химических превращениях происходит обмен энергией между различными частями системы — подсистемами. Имея в виду, что обобщенной силой (потенциалом) взаимодействия в данном случае является химический потенциал μ_i каждой i -й подсистемы, а обобщенной координатой — число молей n_i в данной подсистеме, можно представить изменение химической энергии всей сложной системы, состоящей из взаимодействующих между собой подсистем, как сумму изменений химической энергии всех подсистем:

$$dU = \sum \delta A_i = \sum \mu_i dn_i. \quad (1.16)$$

Таким образом, изменение внутренней энергии системы в результате совершения работы против любых внешних сил всегда может быть рассчитано, причем, расчетная формула может быть записана в единообразной форме:

$$dU = \delta A = Xdy, \quad (1.17)$$

где X — внешняя сила, действующая на систему (обобщенная сила, или потенциал); y — параметр состояния системы, связанный с силой X (обобщенная координата, или координата состояния).

Если на систему действуют одновременно несколько различных сил, то элементарная общая работа системы будет равна сумме элементарных работ, производимых системой под действием каждой из этих сил. Например,

$$\delta A = \delta A_{\text{механическая}} + \delta A_{\text{электрическая}} + \delta A_{\text{расширения}} \dots$$

В общем виде имеем:

$$\delta A = \sum_1^n Xdy, \quad (1.18)$$

где n — число внешних сил, действующих на систему.

В табл. 1.2 суммированы сведения о некоторых часто встречающихся комбинациях обобщенных сил (потенциалов) и обобщенных координат (координат состояния).

Таблица 1.2

Комбинации «обобщенная сила – обобщенная координата» для различных видов работы

Вид обобщенной силы	Обобщенная координата	δA
F — простая механическая	ℓ — линейное расстояние	$Fd\ell$
p — давление (сила/площадь)	V — объем	$p dV$
mg — гравитационная, действующая на массу m	h — высота	$mgdh$
E — электродвижущая	q — заряд	Edq
μ — химический потенциал	n — количество молей	μdn

Суммы или интегралы, подобные тем, которые фигурируют в выражениях (1.12 и 1.13), так важны и так часто встречаются, что мы сделаем теперь небольшое математическое отступление и покажем, как они вычисляются. Чтобы этот экскурс оказался действительно полезным, следует знать кое-что о логарифмах. Читателям, уже знакомым с логарифмами, полезно познакомиться с приведенным ниже обзором. Тот, кто не сталкивался с таким представлением чисел, должен потратить некоторое время и ознакомиться с приложениями I и II.

Любое число можно представить как некоторое основное число, возведенное в степень, указываемую маленьким числом сверху, которое называется показателем. Основное число называется основанием. Степень, в которую возводится основание, называется логарифмом. Так, если $y = a^x$, то говорят: «логарифм y по основанию a равен x », или $\log_a y = x$. Часто в качестве основания используется число 10. Так, если $100 = 10^2$, то пишут $\log_{10} 100 = 2$ или $\lg 100 = 2$. Логарифмы по основанию 10 называ-

ются десятичными логарифмами и обозначаются символом lg . В англоязычных странах для десятичных логарифмов используется символ \log без указания основания.

Другим важным основанием логарифмов является число $e = 2,71828\dots$. Как и число π , равное отношению длины окружности к диаметру, число e не может быть выражено точно никаким конечным числом цифр после запятой. Несмотря на такое кажущееся неудобство, число e , как и π , используется очень широко. Логарифмы по основанию e называются натуральными логарифмами и обычно обозначаются символом \ln . Так, если $y = e^x$, то мы пишем $\ln y = x$.

Поскольку произведение a^x на a^y равно a^{x+y} , легко получить следующие свойства логарифмов:

$$\begin{aligned} \log m + \log n &= \log (m \cdot n), \\ \log m - \log n &= \log (m/n), \\ \log m^r &= r \log m, \end{aligned}$$

которые справедливы при любом основании.

Если ваш калькулятор может вычислять логарифмы только одного типа, то необходимо знать соотношение между натуральными и десятичными логарифмами. Пусть $y = 10^r$; тогда

$$\ln y = \ln 10^r = r \ln 10 = lg y \cdot \ln 10,$$

так как $r = lg y$. Но $\ln 10 = 2,302584092994045\dots$, так что в хорошем приближении получаем:

$$\ln y = 2,303 lg y.$$

Аналогично $lg e = 0,434294481903151\dots$ и с той же точностью:

$$lg y = 0,4343 \ln y.$$

Таким образом, зная логарифмы по одному основанию, можно получить логарифмы по другому основанию. Для натуральных логарифмов при x , очень малых по сравнению с единицей, справедливо следующее важное приближение:

$$\ln (1 + x) = x. \quad (1.19)$$

Чем меньше x , тем точнее это выражение. Ясно, что, когда x стремится к нулю, обе части (1.19) обращаются в нуль и равенство (1.19) выполняется точно. При достаточно большом значении $x = 0,1$ имеем

$$\ln (1 + x) = \ln (1,1) = 0,095,$$

так что приближение (1.19) выполняется с точностью 5 %.

Сейчас для нас важно свойство натуральных логарифмов, выраженное соотношением (1.19). Мы можем заменить очень маленькое число x натуральным логарифмом от $(1 + x)$ и наоборот. Такая подстановка оказывается очень полезной в выражении (1.13), которое мы для удобства выпишем здесь еще раз:

$$A = nRT (dV_1/V_1 + dV_2/V_2 + \dots + dV_n/V_n).$$

Вспомним, что dV_j есть очень малое приращение V . Поэтому члены dV_j — очень малые числа, и мы можем заменить их логарифмами, согласно (1.19). Таким образом,

$$\frac{dV}{V} = \ln\left(1 + \frac{dV}{V}\right) = \ln\left(\frac{V + dV}{V}\right) = \ln(V + dV) - \ln V = d(\ln V). \quad (1.20)$$

Последний шаг требует некоторого пояснения. Мы получили, что отношение dV/V , которое представляет собой просто очень малое относительное изменение V , равно $d(\ln V)$, т. е. очень малому изменению или дифференциалу натурального логарифма V . Подумав, можно понять, что это следует из последнего равенства в (1.20), которое дает разность натурального логарифма от $(V + dV)$ и натурального логарифма от V , т. е. изменение величины натурального логарифма V при переходе от V к $V + dV$.

Мы обозначили это малое изменение как дифференциал $\ln V$, т. е. $d(\ln V)$. Подставив $d(\ln V)$ вместо каждого из членов dV/V в (1.13) получим:

$$\begin{aligned} A &= nRT (d(\ln V_1) + d(\ln V_2) + \dots + d(\ln V_n)) = nRT \sum d(\ln V_i) = \int_{V_{нач}}^{V_{кон}} d(\ln V) = \\ &= nRT (\ln V_{кон.} - \ln V_{нач.}) = nRT \ln (V_{кон.}/V_{нач.}). \end{aligned} \quad (1.21)$$

Таким образом, работу, выполненную идеальным газом, расширяющимся при постоянной температуре, легко подсчитать, взяв натуральный логарифм отношения конечного объема к начальному и умножив его на nRT , где n — число молей газа, R — газовая постоянная и T — абсолютная температура.

Основной результат этого упражнения можно записать в виде:

$$\int_{V_{нач}}^{V_{кон}} dV/V = \sum_{i=1}^n d(\ln V_i) = \int_{V_{нач}}^{V_{кон}} d(\ln V) = \ln (V_{кон.}/V_{нач.}) \quad (1.22)$$

Тот же результат должен быть справедлив для любой другой переменной, например, p или T :

$$\int_{T_{нач}}^{T_{кон}} dT/T = \ln (T_{кон.}/T_{нач.}), \quad \int_{p_{нач}}^{p_{кон}} dp/p = \ln (p_{кон.}/p_{нач.}) \quad (1.23)$$

Интегралы такого типа будут встречаться нам в дальнейшем. Полезно запомнить следующее соотношение, где x означает любую переменную:

$$\int_{x_1}^{x_2} dx/x = \ln x_2/x_1 = 2,303 \lg (x_2/x_1) \quad (1.24)$$

Перейдем к рассмотрению второго способа передачи энергии между телами системы и телами окружающей среды. Этот способ обмена энергией осуществляется путем *хаотического* столкновения молекул при термическом (тепловом) контакте системы и окружающей среды или различных участков одной системы. Следует отметить, что термический контакт приводит к передаче энергии только тогда, когда имеется *разность температур* между самой системой и окружающей средой или между различными участками одной системы.

Еще одной особенностью термического контакта является то, что в результате происходящего теплообмена не наблюдается никаких изменений в пространственном расположении частей системы и окружающей среды, тогда как при совершении работы такие изменения всегда имеют место: смещение границ системы, перенос частиц или зарядов и т. д.

Энергия, передаваемая одним телом другому при их взаимодействии, зависящем только от температуры этих тел, и не связанная с переносом вещества и наличием работы, называется *теплотой процесса*, а сам способ обмена энергией — *передачей энергии в форме теплоты*. Термином «теплота» называют не только сам процесс передачи энергии (процесс теплового взаимодействия), но и количество энергии, переданной в форме тепла. Количество теплоты обозначают символом Q . Если система получает некоторое количество энергии, передаваемой в форме тепла, то Q условно считают положительной величиной (*подведенная теплота*), если же си-

стема отдает энергию окружающей среде в форме тепла, то Q считают отрицательной величиной (*отведенная теплота*).

Количество теплоты, будучи количественной мерой одной из форм передачи энергии, можно представить в форме произведения абсолютной температуры T (обобщенной силы) на изменение энтропии S (координаты состояния). Следовательно, выражение для элементарного количества теплоты можно записать в виде:

$$\delta Q = TdS. \quad (1.25)$$

Полное количество теплоты в каком-либо процессе определяется интегралом:

$$Q = \int_{S_1}^{S_2} TdS. \quad (1.26)$$

Так же как и для работы, чтобы определить количество теплоты по выражению (1.26), необходимо знать уравнение, связывающее значения температуры и изменения энтропии в течение всего процесса, $T = f(S)$. В соответствии с выражением (1.26) количество теплоты может быть представлено графически в виде площади $a12b$ под линией процесса в T - S -диаграмме (рис. 1.5).

$$Q = \int_{S_1}^{S_2} TdS = \text{площадь } a12b. \quad (1.27)$$

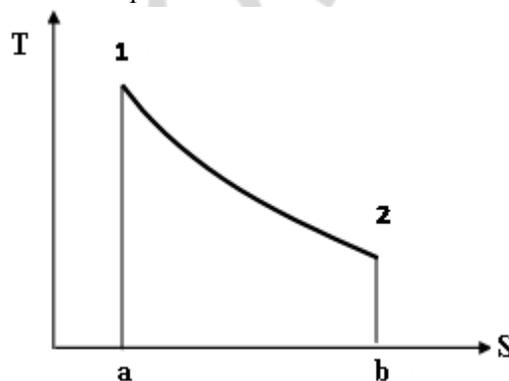


Рис. 1.5. Изображение теплоты в T - S -диаграмме

Теплота и работа характеризуют качественно и количественно две различные формы передачи энергии (две различные формы взаимодействия) от данной части материального мира к другой. Теплота и работа не могут содержаться в теле (системе). Теплота и работа возникают только тогда, когда возникает процесс, и характеризуют только процесс. Вне процесса (в статических условиях) понятия теплоты и работы не имеют смысла, так как обозначают не запас энергии, а лишь количества энергии, передаваемой в ходе процесса.

Таким образом, работа и теплота являются характеристиками не системы, а процессов, в результате которых происходит изменение внутренней энергии системы U и окружающей среды. Другими словами, теплота и работа зависят от наличия и характера термодинамического процесса, т. е. они являются *функциями процесса*. Разница между ними состоит в том, что теплота является формой передачи микрофизического, неупорядоченного движения частиц (и, соответственно, энергии этого движения), работа же представляет собой форму передачи энергии упорядоченного, организованного движения материи. Важно отметить, что работа и теплота представляют собой некоторые идеальные способы изменения внутренней энергии системы, практически никогда не осуществляющиеся в чистом виде. Любой реальный процесс может рассматриваться как совокупность двух независимых друг от друга процессов — совершения работы и теплообмена, а полное изменение внутренней энергии системы в реальном процессе можно записать в следующем виде:

$$\Delta U = Q - A. \quad (1.28)$$

Это равенство указывает на то, что в любом процессе изменение внутренней энергии системы равно количеству сообщенной системе теплоты минус количество работы, совершенной системой. Хотя разность $Q - A$ является однозначной функцией состояния системы, Q и A по отдельности могут иметь различные значения в зависимости от того, как происходит переход системы из состояния 1 в состояние 2.

Работа и теплота взаимопревращаемы в том смысле, что прирост энергии системы за счет работы может быть израсходован на нагревание и наоборот. Можно сказать, что в первом случае работа превращается в теплоту, а во втором случае теплота превращается в работу. При этом всегда выполняется количественное соотношение:

$$4,187 \text{ джоулей (работа)} \leftrightarrow 1 \text{ калория (теплообмен)}.$$

Другими словами, существует *механический эквивалент теплоты*, так что оказывается возможным измерять количества теплоты и работы единообразно — в джоулях, и считать, что при совершении работы (механическом взаимодействии) и при теплообмене (тепловом взаимодействии) изменяется одна и та же характеристика системы — ее внутренняя энергия.

Термодинамические процессы. Всякое изменение системы, связанное с изменением хотя бы одной термодинамической переменной, называется *термодинамическим процессом*. Особенностью описания термодинамических процессов является то, что они рассматриваются не во времени, т. е. характеризуются не скоростями изменения свойств, а величинами изменений. Процесс в термодинамике — это последовательность состояний системы, ведущих от одного *начального* набора термодинамических переменных к другому — *конечному*.

В зависимости от *условий*, при которых протекает процесс, он может быть:

- 1) изохорным, т. е. протекающим при постоянном объеме системы ($V = const$);
- 2) изобарным – при постоянном давлении ($p = const$);
- 3) изотермическим — протекающим при постоянной температуре ($T = const$);
- 4) изохорно-изотермическим ($V = const$ и $T = const$);
- 5) изобарно-изотермическим ($p = const$ и $T = const$);
- 6) адиабатным — протекающим без теплообмена с окружающей средой ($Q = 0$).

По характеру *взаимодействия с окружающей средой* или в зависимости от *способа проведения* процессов они могут быть *термодинамически обратимыми (равновесными)* или *необратимыми (неравновесными)*.

Для осуществления термодинамического процесса необходима разность обобщенных сил (разность температур, давлений, химических потенциалов) между системой и окружающей средой или между отдельными частями системы. Интенсивность процесса обмена энергией зависит от величины разностей обобщенных сил; чем больше эти разности, тем быстрее происходит обмен энергией. Наблюдение за протеканием термодинамических процессов показывает, что поведение системы в большой мере зависит от того, велико или мало значение этих разностей.

Процессы, происходящие под действием бесконечно малой разности обобщенных сил, называются *обратимыми*, или *равновесными*. Процессы, происходящие под действием больших разностей обобщенных сил, называются *необратимыми*, или *неравновесными*. Примером необратимых процессов является выравнивание разностей температуры, давления, концентраций и т. д., т. е. переход в состояние термодинамического равновесия. Такие процессы нельзя провести в обратном направлении, *не вызывая при этом изменение состояний окружающих тел (не оставляя «следов» в окружающей среде)*.

Поясним различие между равновесными и неравновесными процессами на примере. Допустим, что в цилиндре под застопоренным поршнем находится газ в равновесном состоянии под давлением p_{in} (рис. 1.6, а), а давление окружающей среды p_{ex} значительно больше, чем давление газа.

$$\Delta p = p_{ex} - p_{in} \gg 0$$

Если удалить стопор С, то под действием разности давлений поршень будет перемещаться влево, окружающая среда начнет совершать работу и *около поршня газ уплотнится, т. е. равновесное состояние внутри объема системы нарушится* $p_{in}^1 \ll p_{in}^2$ (рис. 1.6, б). Чем больше разность давлений, тем больше скорость перемещения поршня и тем более неравновесным будет состояние газа в процессе. Таким образом, при неравновес-

ных процессах сами понятия давления, температуры и других переменных, определяющих состояние системы, часто теряют смысл, так как в различных точках в один и тот же момент эти величины могут иметь совершенно различные численные значения. Следовательно, нельзя пользоваться и уравнениями состояния для описания связи между переменными.

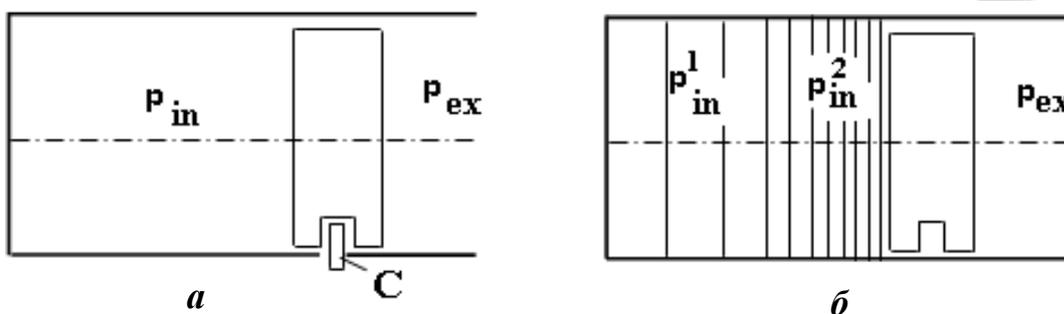


Рис. 1.6. Неравновесное сжатие газа

a — до начала сжатия давление одинаково во всех точках объема газа; *б* — при резком сжатии возникают «волны давления»

Средние величины давления и температуры в системе, находящейся в неравновесном состоянии, не могут характеризовать это неравновесное состояние, так как одним и тем же средним величинам давления и температуры могут соответствовать различные распределения этих переменных в системе, а, следовательно, и различные неравновесные состояния.

Отметим еще одну очень важную особенность неравновесных процессов. В соответствии с выражением (1.10) при равновесном расширении газа $p_{ex} \approx p_{in}$ и элементарная работа выражается в виде:

$$\delta A = p_{ex} dV = p_{in} dV.$$

При неравновесном процессе $p_{ex} \neq p_{in}$, следовательно, количества работы, найденные через параметры системы $\delta A_{in} = p_{in} dV$ и через параметры окружающей среды $\delta A_{ex} = p_{ex} dV$, не будут равны. Это значит, что количество энергии, переданное окружающей средой в виде работы, не соответствует количеству энергии, воспринятому термодинамической системой в виде работы. Поскольку закон сохранения энергии в любом случае выполняется, то это говорит о том, что при неравновесном процессе имеют место какие-то особые явления. Опыт показывает, что *при совершении работы в неравновесном процессе часть работы неизбежно самопроизвольно превращается в теплоту*. Разница между работой, произведенной окружающей средой δA_{ex} , и работой, воспринятой системой δA_{in} , в неравновесном процессе воспринимается системой в виде теплоты. Таким образом, в результате неравновесного (необратимого) процесса невозможно вернуть и систему, и ее окружение к первоначальному состоянию.

Подчеркнем, что *при неравновесном процессе невозможно выразить количество работы и теплоты через параметры состояния системы* не только потому, что параметры состояния становятся неопределенными при

нарушении равновесного состояния в системе, но и потому, что часть энергии, переданной окружающей средой термодинамической системе в одном виде, воспринимается системой в ином виде.

Перечисленные выше трудности преодолеваются введением представления о *равновесном (обратимом)* процессе. Можно представить себе предельный случай процесса, для которого мы могли бы сохранить смысл параметров состояния системы во всем объеме: это процесс, который совершается так, что каждое промежуточное состояние бесконечно мало отклоняется от состояния равновесия. В принципе мы могли бы приблизиться к этому случаю, осуществляя процесс очень медленно или подразделяя его на очень малые стадии. В пределе мы приходим к обратимому процессу, поскольку в любой момент времени (на каждой стадии) его можно было бы провести в противоположном направлении, осуществляя бесконечно малое изменение внешних условий и не вызывая никаких других эффектов. Другими словами, при равновесном процессе, когда разница в температурах или давлениях между системой и окружающей средой бесконечно мала, нарушения равновесного состояния в системе практически не возникают.

Преобразовав выражение для разности давлений $\Delta p = p_{\text{ex}} - p_{\text{in}}$, получим

$$p_{\text{ex}} = p_{\text{in}} + \Delta p = p_{\text{in}} (1 + \Delta p/p_{\text{in}}),$$

где $\Delta p/p_{\text{in}}$ — относительная разность давлений.

То же самое относится к температуре

$$T_{\text{ex}} = T_{\text{in}} + \Delta T = T_{\text{in}} (1 + \Delta T/T_{\text{in}}).$$

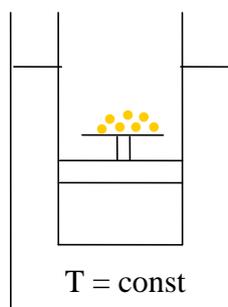


Рис. 1.7. К пояснению понятий обратимого и необратимого процессов

Из полученных выражений видно, что чем меньше относительная разность давлений или температур, тем меньше будет степень неравновесности процесса и тем с большим основанием можно считать состояние системы в этом процессе равновесным. Процесс тем ближе будет к равновесному, чем меньше будет разность в давлениях и температурах между термодинамической системой и окружающей средой. Важно

отметить, что существенна не абсолютная величина разности, а относительная, т.е. отношение разности к значению переменной в системе.

Сравним работу идеального газа в процессах термодинамически обратимого и необратимого расширения $V_1 \rightarrow V_2$. В качестве примера рассмотрим процесс обратимого изотермического расширения одного моля идеального газа. Представим себе, что 1 моль идеального газа находится в цилиндре (рис. 1.7), снабженном невесомым поршнем, который может перемещаться вдоль стенок без трения. Давление, которое газ оказывает на

стенки цилиндра и поршень, уравновешено кучкой мельчайшего песка. Для поддержания постоянной температуры цилиндр помещен в термостат. Стенки цилиндра обладают идеальной теплопроводностью, так, что при расширении газа или при его сжатии температура не меняется. В начальный момент газ занимает объем V_1 и находится под давлением p_1 . Исходное состояние такой системы на графике $p = f(V)$ изображено точкой 1 (рис. 1.8). Чтобы расширить газ, необходимо постоянно уменьшать внешнее давление.

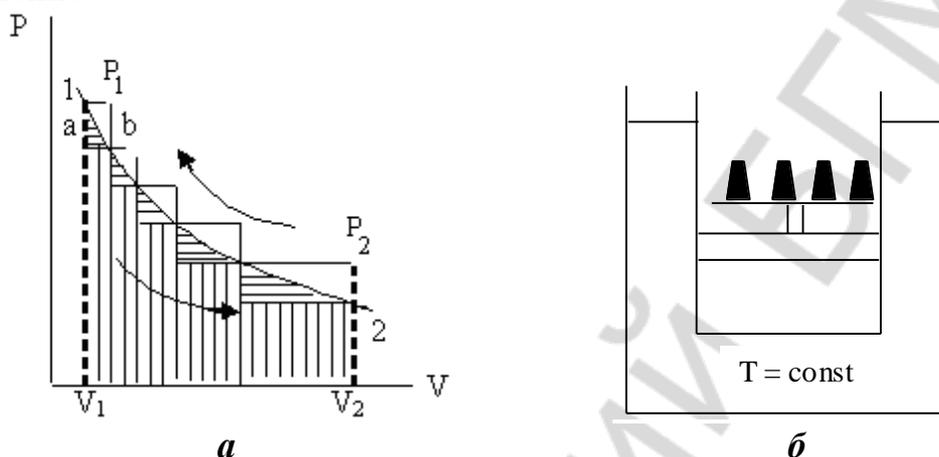


Рис. 1.8. К сравнению работы идеального газа в процессах термодинамически обратимого и необратимого расширения:

а — зависимость объема от давления; *б* — к процессу необратимого расширения идеального газа

Начнем снимать по одной песчинке с поршня. Давление газа при снятии одной песчинки бесконечно малой массы будет падать, а объем — возрастать на бесконечно малую величину. Так как изменение давления бесконечно мало, то можно считать, что давление газа по всему объему одинаково и равно внешнему давлению на поршень.

Снимая последовательно по одной песчинке, можно достичь состояния 2, в котором газ будет иметь давление p_2 и объем V_2 . Графически этот бесконечно медленный процесс изображается плавной кривой 1–2. Работа, которую совершает газ в этом процессе, численно равна площади, ограниченной изотермой расширения, двумя ординатами p_1 и p_2 и отрезком на оси абсцисс $V_2 - V_1$. Обозначим работу через A_{1-2} .

Представим себе обратный процесс. Мы последовательно переносим на поршень по одной песчинке бесконечно малой массы. В каждом случае давление газа будет возрастать на бесконечно малую величину. В конце концов, мы сможем перевести систему из конечного состояния 2 в начальное состояние 1. Графически этот процесс будет изображаться той же самой плавной кривой 2–1, но протекать в обратном направлении, т. е. система при переходе из конечного состояния в начальное будет проходить через те же промежуточные состояния давления и объема как в прямом,

так и в обратном процессах. Изменения происходили на бесконечно малые величины и система в каждый момент времени находилась в равновесном состоянии, а переменные, определяющие состояние системы (p и V), в каждый момент времени отличались от равновесных значений на бесконечно малые величины. Таким образом, если направленная вниз сила тяжести, действующая на поршень, лишь на бесконечно малую величину превосходит силу давления газа, то поршень будет бесконечно медленно двигаться вниз и совершать работу над газом. Наоборот, если сила давления газа на бесконечно малую величину превосходит силу тяжести, то движение будет направлено вверх, и газ будет совершать работу над поршнем (окружающей средой). *Процессы, протекающие в системе вблизи состояния равновесия и способные менять направление на обратное в любой момент при бесконечно малом изменении движущих сил, называются обратимыми.*

Следует отметить, что работа, которую совершает окружающая среда над системой в обратном процессе A_{2-1} , будет равна, но обратна по знаку работе прямого процесса:

$$A_{1-2} = -A_{2-1} \quad A_{1-2} + A_{2-1} = 0.$$

Таким образом, в случае обратимых процессов обратный процесс представляет собой, можно сказать, «зеркальное отображение» прямого процесса. Например, если в прямом процессе к системе подводится какое-то количество теплоты, то в обратном процессе от системы отводится точно такое же количество теплоты. Если в прямом процессе система совершает работу над внешней средой, то в обратном процессе внешняя среда производит над системой работу, равную по абсолютной величине работе в прямом процессе.

Следовательно, при обратимом переходе из состояния 1 в состояние 2 и обратно в окружающей среде и в самой системе никаких макроскопических изменений не наблюдается. *Обратимый процесс — процесс, в результате которого система может возвратиться в исходное состояние без макроскопических изменений в окружающей среде.*

Из сказанного следует, что обратимые процессы протекают с бесконечно малыми скоростями. Только при этих условиях система в каждый данный момент времени будет находиться в состоянии, бесконечно мало отличающемся от равновесного. Поэтому такие процессы называют *равновесными*.

Для сравнения проведем процесс расширения одного моля идеального газа с конечной скоростью. Для этого давление газа в цилиндре уравновесим некоторым количеством гирек равной массы (см. рис. 1.8).

Перевод системы из состояния 1 в состояние 2 будем осуществлять последовательным снятием гирек. Снимаем одну гирьку. При этом внешнее давление мгновенно падает на конечную величину до значения, соответствующего точке a , а затем более медленно происходит расширение

газа с совершением работы против уменьшенного давления (горизонтальный отрезок ab) (см. рис. 1.8). В точке b система после поглощения теплоты и выравнивания температуры вновь оказывается в состоянии, соответствующем идеальной изотерме. Совершенная газом работа изобарного расширения будет изображаться прямоугольником с малой стороной ab .

Проведем эту операцию последовательно, несколько раз, пока газ не достигнет конечного состояния 2. Графически этот процесс изображен на рис. 1.8 нижней ломаной линией. Работа расширения, которую при этом совершает газ, численно равна площади, ограниченной нижней ломаной линией, двумя ординатами p_1 и p_2 и отрезком на оси абсцисс V_2-V_1 . Как видно из рис. 1.8, она будет меньше работы при обратимом расширении газа, вычисляемой по формуле (1.14). Проведем этот процесс в обратном направлении. Для этого на поршень последовательно будем ставить грузики. Каждый раз при этом давление мгновенно увеличивается на конечную величину, а объем газа более медленно уменьшается при постоянном внешнем давлении и через некоторое время достигает равновесного значения. После того, как на поршень будет поставлен последний грузик, газ достигнет исходного состояния. Графически этот процесс на рис. 1.8 изображен верхней ломаной линией. Работа, которую при этом производит окружающая среда над газом (работа сжатия), численно равна площади, ограниченной верхней ломаной линией, двумя ординатами p_1 и p_2 и отрезком на оси абсцисс V_2-V_1 . Сопоставляя диаграммы сжатия и расширения отметим, что при изменении состояния газа с конечной скоростью работа обратного процесса по абсолютной величине больше работы прямого процесса:

$$\begin{aligned} A_{1-2} &< -A_{2-1}, \\ A_{1-2} + A_{2-1} &< 0. \end{aligned}$$

Это означает, что возвращение системы из конечного состояния в начальное происходит по другому пути и в окружающей среде остаются какие-то изменения.

Необратимый процесс — процесс, после которого система не может возвратиться в исходное состояние без изменений в окружающей среде.

Нильс Бор в своей лекции, посвященной памяти Фарадея, в 1932 г. выразил это следующими словами:

«Термодинамическая необратимость, выражающаяся, например, в выравнивании температур, не означает, что обращение хода событий невозможно, но показывает, что описание такого обратного процесса не может быть сделано лишь при помощи понятия температуры различных тел».

Поясним это на примере реального самопроизвольного процесса:

$$H_{(\text{газ})} + H_{(\text{газ})} = H_{2(\text{газ})} + Q.$$

Конечно, эту реакцию можно провести и в обратном направлении, если ввести в систему энергию, необходимую для разрыва связи в молекуле

H_2 и, таким образом, прийти к исходному состоянию. Такая возможность не противоречит первому закону термодинамики. Однако при проведении подобного процесса мы неизбежно должны будем вызвать изменения в каких-то других системах. Например, можно добиться диссоциации молекул водорода воздействием электрической дуги, но это будет означать, что изменилось состояние той электрической батареи, которая питает разряд. Вернуть батарею в исходное состояние можно только за счет каких-то изменений в других системах и т. д. С точки зрения термодинамики процесс называется обратимым только в том случае, если любую часть рассматриваемой системы можно вернуть к исходному состоянию, не вызывая изменений в других местах.

При протекании необратимого процесса в каждый данный момент времени система не находится в состоянии равновесия. Поэтому такие процессы называются *неравновесными*.

Все самопроизвольные процессы, которые мы наблюдаем в макроскопическом масштабе, протекают с конечными скоростями только в одном направлении, а именно в сторону равновесия, т. е. являются необратимыми.

Из сопоставления диаграмм расширения (рис. 1.8) следует, что работа, совершаемая системой в обратимом процессе, больше, чем в необратимом между теми же состояниями:

$$A_{\text{обр.}} > A_{\text{необр.}} \quad (1.29)$$

Все реальные процессы в той или иной мере могут приближаться к обратимым. Работа, производимая системой, достигает максимального значения A_{max} , если система совершает обратимый процесс:

$$A_{\text{обр.}} = A_{\text{max}} \quad (1.30)$$

Работу, производимую системой при переходе из одного состояния в другое, в общем случае, можно представить как сумму работы расширения и других видов работы (работы против электрических, гравитационных сил, сил поверхностного натяжения и т. п.). Сумму всех видов работы, производимой системой за вычетом работы расширения, называют *полезной (немеханической) работой* (A'). Другими словами, это вся работа, которая может быть извлечена из данного процесса, помимо работы расширения.

$$A' = A - p\Delta V \quad (1.31)$$

Полезная работа (A') может совершаться системой даже за счет того, что в промежуточных состояниях в процессе перехода системы из состояния I в состояние II могут возникать перепады давления, температур, электрических потенциалов, концентраций и др. (см. рис. 1.6, б). Теоретически, с помощью специальных устройств — механических, тепловых, электрических машин — за счет упомянутых неоднородностей отдельных частей системы может быть получена полезная работа A' . Если система не снаб-

жена такими устройствами, то полезная работа A' получена не будет, и потенциальная работоспособность (избыток внутренней энергии) выделится в форме теплоты (*некомпенсированная теплота*). Заметим, что величина полезной работы A' зависит от природы промежуточных состояний и при различном проведении процесса может быть разной. Она не может превышать некоторой предельной величины (A'_{\max}), называемой *максимальной полезной работой*: $A' \leq A'_{\max}$.

Если переход системы из состояния 1 в состояние 2 был осуществлен *обратно*, то работа этого процесса будет *максимальной* (A_{\max}), а максимальная работа за вычетом работы расширения — *максимальной полезной (немеханической) работой* (A'_{\max}):

$$A_{\max} = A'_{\max} + p\Delta V \quad (1.32)$$

$$A'_{\max} = A_{\max} - p\Delta V. \quad (1.33)$$

Строго равновесный процесс на практике осуществить невозможно, поскольку для этого изменения внешних условий должны быть бесконечно медленными. Поэтому равновесный (обратимый) процесс — это идеальная модель реального процесса, протекающего бесконечно медленно, через огромное число почти равновесных («квазиравновесных») переходных состояний. Тем не менее, понятие обратимости весьма полезно и мы будем часто прибегать к нему как к идеализации. Введение таких идеальных процессов в термодинамику обусловлено, с одной стороны, тем, что для них можно формулировать количественные законы в простом виде. С другой стороны, если известны значения переменных для начального равновесного (A_1) и конечного равновесного (A_2) состояний, то изменение переменной A ($\Delta A = A_2 - A_1$) не должно зависеть от того, как именно осуществлён переход — обратимым или необратимым способом. Разница состоит в том, что для равновесного перехода такие изменения переменных могут быть рассчитаны по простым уравнениям, а для неравновесных переходов — нет. Поэтому основу термодинамического метода составляет следующая идея: *вместо реального неравновесного процесса рассматривается его модель в виде равновесного перехода между той же парой состояний*. Для равновесного перехода рассчитываются изменения переменных состояния ΔA , ΔV и т. д. Поскольку эти изменения не зависят от пути перехода, то они же являются характеристиками реального необратимого процесса.

Таким образом, для равновесных (обратимых) процессов характерны следующие особенности:

- 1) обобщенные силы термодинамической системы всегда можно считать равными обобщенным силам окружающей среды;
- 2) система в любой момент процесса может считаться находящейся в равновесном состоянии;

3) количество энергии, отданное окружающей средой системе в определенной форме, всегда равно количеству энергии, воспринятому системой в той же форме.

Энергия. Внутренняя энергия. Понятие энергии — одно из основных физических понятий и поэтому не имеет исчерпывающего определения. Для наших целей примем, что *энергия* — это такая характеристика движения и взаимодействия тел, которая связана с их способностью совершать изменение в состоянии системы и внешней среды.

Видов энергии очень много — электрическая, механическая, химическая, электромагнитная, ядерная и т. д. Каждая из них может превращаться в другие виды энергии.

Всякая термодинамическая система в любом состоянии обладает некоторым запасом энергии. В термодинамике одной из важнейших величин является *внутренняя энергия* U системы.

Внутренняя энергия представляет собой суммарную энергию всех видов движения микрочастиц, составляющих систему, а также энергию их взаимодействия между собой, за вычетом кинетической энергии движения системы как целого и потенциальной энергии системы как целого в поле внешних сил. Внутренняя энергия складывается из энергии поступательного, вращательного и колебательного движения молекул, энергии межмолекулярного и внутримолекулярного взаимодействия, энергии внутриатомного и внутриядерного взаимодействия и др. Измерить абсолютное значение внутренней энергии системы невозможно, но можно определить изменение внутренней энергии ΔU в результате какого-то процесса. Изменение внутренней энергии термодинамической системы определяют в виде теплоты и/или работы.

Внутренняя энергия идеальных газов состоит из кинетической энергии движения молекул и энергии колебательных движений атомов в молекуле. Для реальных газов дополнительно учитывают потенциальную энергию сил взаимодействия между молекулами и внутримолекулярную энергию.

Для термодинамического анализа нет необходимости знать, из каких форм движения материи складывается внутренняя энергия. Запас внутренней энергии зависит только от состояния системы. Следовательно, внутреннюю энергию можно рассматривать как одну из характеристик этого состояния, наравне с такими величинами как, например, давление и температура. Другими словами, *внутренняя энергия является функцией состояния*.

Бесконечно малое изменение U обозначается как dU . Если система трансформируется по какому-либо пути (например, изотермически сжимается), то ΔU можно рассчитать, суммируя (интегрируя) отдельные изменения dU :

$$\int_{U_1}^{U_2} dU = U_2 - U_1 = \Delta U. \quad (1.34)$$

Величина ΔU , вычисленная таким образом, не зависит от пути: если начальное и конечное состояние не изменяются, то все пути дают одно и то же значение ΔU . Мы подчеркиваем это, говоря, что dU — *полный, или точный дифференциал*.

Таким образом, изменение внутренней энергии не зависит от характера термодинамического процесса, а определяется разностью внутренних энергий системы в конечном U_2 и начальном U_1 состояниях.

$$\Delta U = U_2 - U_1. \quad (1.35)$$

Рассмотрим функцию состояния U как функцию объема и температуры, что можно записать в виде $U = f(V, T)$. Теперь пусть V изменяется до $V + dV$. Насколько тогда изменится U ? Если известен наклон U по отношению к V при постоянной T , то это изменение можно найти. Обозначив этот наклон через $(\partial U/\partial V)_T$, получим:

$$U(V + dV, T) = U(V, T) + (\partial U/\partial V)_T dV. \quad (1.36)$$

Если одна или несколько переменных поддерживаются постоянными, в то время как другие изменяются, то производные называются *частными производными* по отношению к изменяющейся переменной. Знак d заменяется на ∂ (dee), а постоянные величины указываются индексами.

Таким образом, $(\partial U/\partial V)_T$ представляет собой отношение малого изменения U к малому изменению V при условии, что температура (T) остается постоянной. Использование символа « ∂ » (обозначение частного дифференциала) означает, что некоторые из переменных остаются постоянными, а индекс, в данном случае « T », указывает, какая именно переменная не меняется. Все обозначение $(\partial U/\partial V)_T$ следует читать: «частная производная U по V при постоянной T ».

Геометрический смысл частной производной $(\partial U/\partial V)_T$ ясно виден из рис. 1.8, а.

Если бы T изменялась от T до $T + dT$ при постоянном V , то внутренняя энергия изменилась бы так:

$$U(V, T + dT) = U(V, T) + (\partial U/\partial T)_V dT, \quad (1.37)$$

и мы имели бы другую частную производную. Это проиллюстрировано на рис. 1.8, б.

Теперь предположим, что и V , и T изменяются на бесконечно малую величину (рис. 1.8, в). Пренебрегая бесконечно малыми величинами второго порядка, получим:

$$U(V + dV, T + dT) = U(V, T) + (\partial U/\partial V)_T \cdot dV + (\partial U/\partial T)_V \cdot dT. \quad (1.38)$$

Внутренняя энергия при $(V + dV, T + dT)$ отличается от внутренней энергии при (V, T) на бесконечно малую величину, которую запишем как dU . Тогда на основании последнего уравнения находим важное выражение:

$$dU = (\partial U/\partial V)_T \cdot dV + (\partial U/\partial T)_V \cdot dT. \quad (1.39)$$

Интерпретация этого уравнения проста: оно показывает, что (в закрытой системе *постоянного состава!*) любое бесконечно малое изменение U пропорционально бесконечно малым изменениям объема и температуры, причем коэффициентами пропорциональности являются частные производные. Нередко эти частные производные имеют легко распознаваемый физический смысл. В данном случае коэффициент $(\partial U/\partial T)_V$ — теплоемкость при постоянном объеме. Другой коэффициент $(\partial U/\partial V)_T$ — степень изменения внутренней энергии по мере изотермического изменения объема системы. Этот коэффициент можно определить, если измерить энергию, необходимую для сжатия, например, газа при постоянной температуре.

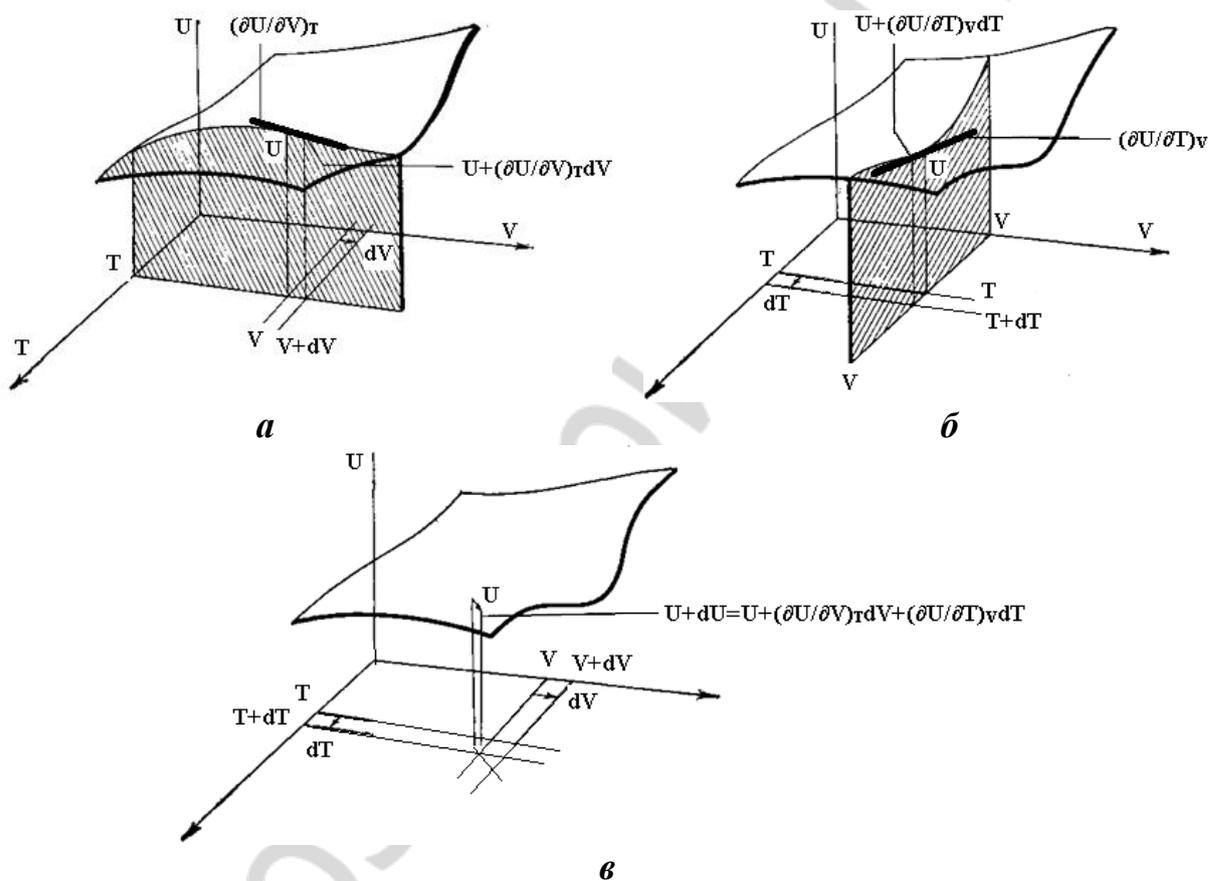


Рис. 1.8. Частные производные U по V (а) и T (б); в — общее изменение (общая производная) U при изменении как V , так и T

Внутренняя энергия идеального газа не зависит от изменений объема и давления, а определяется только изменением его температуры. Внутренняя энергия реальных газов зависит не только от температуры, но и от объема и давления.

Пример 2. Известно, что для аммиака $(\partial U/\partial V)_T = 840 \text{ Дж}/(\text{м}^3 \cdot \text{моль})$, а $(\partial U/\partial T)_V = 37,3 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$. Как изменится молярная внутренняя энергия аммиака при нагревании на 2 К и сжатии на 100 см^3 ?

Решение. Бесконечно малое изменение объема и температуры приводит к бесконечно малому изменению U (уравнение 1.39). Изменения, рассматриваемые в данном примере, малы и, в сущности, могут рассматриваться как бесконечно малые. Тогда получаем уравнение:

$$\Delta U = (\partial U / \partial V)_T \cdot \Delta V + (\partial U / \partial T)_V \cdot \Delta T.$$

$$\Delta U = [840 \text{ Дж}/(\text{м}^3 \cdot \text{моль})] \cdot (10^{-4} \text{ м}^3) + [37,3 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})] \cdot (2 \text{ К}) = \\ = 0,084 \text{ Дж/моль} + 74,6 \text{ Дж/моль} = 74,7 \text{ Дж/моль}.$$

Видно, что на изменение внутренней энергии доминирующее влияние оказывает изменение температуры.

Ответ: $\Delta U = 74,7 \text{ Дж/моль}$.

В закрытых системах переменного состава и открытых системах внутренняя энергия может быть описана двумя термодинамическими переменными (T и V) и количеством вещества (n):

$$U = f(T, V, n_1, n_2, \dots, n_k). \quad (1.40)$$

Так как внутренняя энергия U является функцией состояния, ее изменение может быть описано через полный (точный) дифференциал:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,n} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,n} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j \neq i} dn_i. \quad (1.41)$$

Для закрытых систем постоянного состава $dn_i = 0$.

Если внутренняя энергия системы увеличивается, величина ΔU берется со знаком «плюс», напротив, отрицательная величина ΔU говорит об уменьшении внутренней энергии.

Важно понимать, что собой представляют частные производные. Часто необходимо знать, как изменяются свойства системы, если изменить значение одной из переменных при постоянстве всех остальных переменных. С точки зрения математики это соответствует нахождению частных производных.

Рассмотрим поведение идеального газа:

$$pV = nRT \\ p = (nRT)/V.$$

Можно независимо менять n , T и V . Если мы меняем n при постоянных T и V , то степень изменения p при изменении n определяется как:

$$(\partial p / \partial n)_{T,V} = (RT)/V.$$

Подстрочные индексы T и V свидетельствуют о том, что эти переменные поддерживаются постоянными при изменении n .

Символ ∂ (частный дифференциал) используется для того, чтобы отличить частную производную от полного дифференциала, который должен записываться как (dp/dn) .

Если будем менять T при постоянных n и V , получим

$$(\partial p / \partial T)_{n,V} = (nR)/V.$$

Если мы изменяем V при постоянных n и T , то получим

$$(\partial p / \partial V)_{n,T} = -(nRT)/V^2.$$

Если мы поддерживаем n и V постоянными, то можем построить зависимость p от T . В этом случае $(\partial p/\partial T)_{n,V}$ является постоянной величиной, которая определяет наклон прямой зависимости p от T .

Таким образом, частные производные — это числа, которые определяют величины наклонов p от T , p от n и p от V . Эти частные производные можно измерить экспериментально.

Поскольку в соответствии с уравнением $p = nRT/V$ величина p является функцией T , V и n , мы можем начать с данного состояния системы при определенных значениях этих переменных и изменять p , меняя каждую из остальных переменных по очереди. Полное бесконечно малое приращение p , т. е. dp будет пропорционально приращению трёх независимых переменных dT , dV и dn , а коэффициентами пропорциональности будут частные производные:

$$dp = (\partial p/\partial T)_{n,V}dT + (\partial p/\partial V)_{n,T}dV + (\partial p/\partial n)_{T,V}dn$$

$$dp = R[(n/V)dT - (nT/V^2)dV + (T/V)dn].$$

Хотя последнее уравнение применимо, строго говоря, только к бесконечно малым приращениям dp , dT и т. д., оно позволяет получить достаточно хорошее приближение при рассмотрении конечных приращений, имеющих малое значение. В качестве примера рассмотрим 3 моля идеального газа при температуре 300 К (26,85 °С), занимающих объем 30 л (30 дм³).

Мы будем проводить расчет в системе СИ: давление выразим в паскалях (Па) или килопаскалях (кПа), а объем — в кубических метрах. Значение R в таком случае будет равно 8,314 Дж·К·моль⁻¹, а объем равен 0,03 м³ (= 30 дм³). Тогда

$$P = nRT/V = 3 \cdot 8,314 \cdot 300 / 0,030 = 2,494 \cdot 10^5 \text{ Па} = 249,4 \text{ кПа} = 249,4 / 101,3 = 2,462 \text{ атм}$$

(1 атм = 101,325 кПа; мы используем только четыре значащих цифры).

Предположим, что мы теперь увеличили T от 300 до 301 К, объем на $3 \cdot 10^{-5}$ м³ (0,03 дм³) и n на 0,03 моля. Изменение каждой из этих переменных происходило при постоянстве остальных переменных. Тогда мы имеем приближенное уравнение с использованием малых конечных приращений:

$$\Delta p = R[(n/V)\Delta T - (nT/V^2)\Delta V + (T/V)\Delta n] = 8,314 \left[\frac{3,03}{0,03} - \frac{900}{(0,03)^2} (3 \cdot 10^{-5}) + \frac{300 \cdot 0,03}{0,03} \right] =$$

$$= 8,314 [101 - 30 + 300] = 3084 \text{ Па} = 3,084 \text{ кПа} = 0,0304 \text{ атм}.$$

Таким образом, p должно увеличиться от 249,4 до 252,5 кПа, или от 2,46 до 2,49 атм. Конечно, мы можем рассчитать p прямо по уравнению $p = nRT/V$, полагая $T = 301$ К, $n = 3,03$ и $V = 0,0303$ м³. Если рассматривать только четыре значащие цифры, то результат будет точно таким же: 252,5 кПа.

Частные производные имеют много полезных свойств, которыми часто пользуются в термодинамике. Одно из свойств, которое необходимо знать, состоит в том, что частные производные $(\partial V/\partial T)_p$ и $(\partial T/\partial V)_p$ могут быть связаны простым выражением:

$$(\partial V/\partial T)_p = 1/(\partial T/\partial V)_p.$$

Если f есть функция x и y , то, когда x и y изменяются на dx и dy , сама f изменяется на df :

$$df = (\partial f/\partial x)_y dx + (\partial f/\partial y)_x dy.$$

1.3 ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Первый закон установлен Р. Майером (1842 г.), Д. Джоулем (1842 г.) и Л. Гельмгольцем (1847 г.) и представляет собой обобщение огромного человеческого опыта.

Для системы, которая может обмениваться со средой теплотой и совершать работу, первый закон устанавливает связь между количеством теплоты, полученной или выделенной в процессе, количеством произведенной или полученной работы и изменением внутренней энергии системы.

Этот закон является *универсальным*, и ряд следствий, вытекающих из него, имеет большое значение для физической химии и для решения различных производственных задач. Расчеты энергетического и, в частности, теплового баланса, расчеты тепловых эффектов различных процессов могут быть осуществлены с помощью первого закона. Путем таких расчетов иногда можно вычислить величины, не поддающиеся прямому измерению. Первый закон достаточно прост, интуитивно понятен и не требует подробных пояснений.

Первый закон термодинамики — это, фактически, закон сохранения энергии: *«Существует аддитивная функция состояния, называемая внутренней энергией (U); в изолированной системе сумма всех видов энергии (U) постоянна; при их взаимопревращениях энергия не теряется и не создается вновь».*

$$\int_1^2 dU = 0; U = const. \quad (1.42)$$

Таким образом, при наличии в изолированной системе химических или фазовых превращений в ней имеет место превращение одного вида энергии в другие в эквивалентных количествах.

В закрытой системе внутренняя энергия увеличивается за счет теплоты, подводимой к системе, и уменьшается за счет работы, производимой системой над окружающей средой.

Таким образом, наиболее распространенная формулировка первого закона термодинамики для *закрытых систем*: *«Теплота, поглощенная системой (Q), расходуется на изменение внутренней энергии системы (ΔU) и на совершение работы против внешних сил (A)»*, т. е. на преодоление сопротивлений, препятствующих изменению состояния системы:

$$Q = \Delta U + A, \text{ или } \Delta U = Q - A, \quad (1.43)$$

где символ « Δ » (дельта (разность)) используют для обозначения конечных (больших) изменений в системе; в данном случае ΔU — это разность между конечным и начальным состояниями, то есть, $\Delta U = U_{\text{кон.}} - U_{\text{нач.}}$.

С другой стороны, как указывалось ранее, система не содержит какую-то теплоту или работу, поэтому нельзя представлять величину поглощенной теплоты или поглощенной работы как изменение «содержания теплоты или работы» в системе. Поэтому символы ΔQ и ΔA не используются для обозначения поглощенной теплоты или выполненной работы, а пишут просто Q и A .

Соотношение (1.43) выражает первый закон термодинамики в интегральной форме.

Так как внутренняя энергия является функцией состояния, то её бесконечно малое изменение обозначается символом « dU », т. е. полным дифференциалом внутренней энергии. Величины Q и A в общем случае зависят от пути процесса и не являются функциями состояния, поэтому их бесконечно малые количества не обладают свойствами полного дифференциала.

Бесконечно малое количество теплоты, поглощенной системой, обозначается как δQ . Если система трансформируется по какому-либо пути, то общее количество поглощенной теплоты может быть получено сложением отдельных δQ :

$$Q = \int_{\text{по пути}} \delta Q. \quad (1.44)$$

Отметим, однако, различие между этим уравнением и уравнением (1.34). Во-первых, мы не пишем ΔQ , так как Q — не функция состояния, и количество поглощенной теплоты не может быть выражено в форме $Q_2 - Q_1$. Во-вторых, мы должны точно определить путь интегрирования, поскольку Q зависит от выбранного пути. Мы подчеркиваем это, говоря, что δQ — *неполный*, или *неточный* дифференциал («неполный», потому что для интегрирования мы должны также точно указать путь). Чтобы выразить эту неполноту, бесконечно малое количество теплоты и обозначается δQ .

Бесконечно малое количество работы, произведенное системой, обозначается как δA . Мы знаем, что работа зависит от выбранного пути; отсюда сразу следует, что δA является неполным дифференциалом. Для процессов, связанных с бесконечно малыми изменениями имеем:

$$\delta Q = dU + \delta A, \text{ или } dU = \delta Q - \delta A, \quad (1.45)$$

где dU — полный дифференциал внутренней энергии системы, δQ — бесконечно малое количество теплоты (элементарная теплота), δA — бесконечно малое количество работы (элементарная работа).

Соотношение (1.45) выражает первый закон термодинамики в дифференциальной форме.

Напомним, что символ « d » означает «бесконечно малое изменение чего-либо», а символ « δ » означает «бесконечно малое количество чего-либо».

Из уравнения (1.45) следует, что изменение внутренней энергии любой системы можно выразить с помощью уравнения:

$$\Delta U = \int_1^2 \delta Q - \int_1^2 \delta A,$$

если для этого перехода известны (или их можно вычислить из опытных данных) теплота перехода $1 \rightarrow 2$

$$Q_{12} = \int_1^2 \delta Q$$

и работа, сопровождающая этот же переход,

$$A_{12} = \int_1^2 \delta A = \int_1^2 p dV.$$

Л. Гельмгольц предложил разложить всю работу, совершаемую системой, на отдельные составляющие в соответствии с различием обобщенных сил, против которых она производится (см. 1.18). Обозначая эти силы через X, Y, Z, \dots и соответствующие им обобщенные координаты состояния через x, y, z, \dots , можно для случая, когда силы в ходе процесса остаются постоянными придать уравнению (1.45) следующий вид:

$$\delta Q = dU + (pdV + Xdx + Ydy + Zdz + \dots). \quad (1.46)$$

где pdV — элементарная механическая работа, включающая работу, требуемую для сжатия газов, и работу, которую производят газы при расширении; Xdx, Ydy, Zdz и т. д. — немеханические виды работы (полезная работа).

Если на систему действует только постоянное внешнее давление, а другие силы отсутствуют или их влиянием можно пренебречь, то

$$\delta A = pdV \text{ и } A = \int_1^2 pdV, \quad (1.47)$$

где p — внешнее давление, Па; dV — бесконечно малое изменение объёма системы, м^3 . С учетом этого дифференциальная форма математического выражения первого закона термодинамики имеет вид:

$$\delta Q = dU + pdV, \text{ или } dU = \delta Q - pdV. \quad (1.48)$$

Первый закон термодинамики справедлив для любых систем и процессов, но в случае открытых систем использовать его в форме уравнения (1.45) нельзя, так как в процессах, сопровождающихся переносом вещества от системы к окружению или обратно, наблюдаемые изменения внутренней энергии не удастся разделить на теплоту и работу. Причиной этого является тот факт, что при внесении в систему некоторого количества вещества изменяется объём системы, т. е. совершается работа расширения (сжатия) и при этом вместе с веществом поступает некоторое количество связанной с ним энергии.

Поэтому для открытых систем первый закон термодинамики записывают в виде:

$$\delta Q = dU + \delta A + \sum \mu_i dn_i, \quad (1.49)$$

где dn_i — бесконечно малое изменение количества вещества i в системе в результате обмена веществом между системой и окружением, μ_i — химический потенциал вещества i .

Таким образом, последняя сумма характеризует процесс обмена веществом между системой и окружением. Эту сумму условно называют «химической работой», имея в виду работу переноса вещества из окружения в систему.

1.4 ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРВОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ К РАЗЛИЧНЫМ ПРОЦЕССАМ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАБОТЫ И ТЕПЛОТЫ В СИСТЕМЕ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

В случае системы идеального газа можно выделить такие частные типы процессов, в которых постоянна какая-либо из термодинамических величин. Некоторые (но не все!) соотношения, получаемые для них, могут быть распространены и на другие системы.

1. Изотермические процессы ($T = const$).

Важным свойством идеального газа является независимость его внутренней энергии от объема и давления:

$$(\partial U / \partial V)_T = 0, (\partial U / \partial p)_T = 0. \quad (1.50)$$

Внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры, т. е. $U = f(T)$. Следовательно, при $T = const$ $\Delta U = 0$ и уравнение (1.43) примет вид:

$$Q_T = A_T. \quad (1.51)$$

Таким образом, при однократном изотермическом расширении идеального газа в принципе возможно полное превращение теплоты в работу. Но нельзя бесконечно расширять газ, а для повторения операции получения второй и т. д. «порций» работ необходимо будет его сжать. Если сжимать газ при той же температуре не получится выигрыша работы.

При равновесном изотермическом расширении идеального газа система произведет максимальную работу и поглотит наибольшее количество теплоты. Согласно уравнению (1.14):

$$A_T = Q_T = nRT \ln (V_2/V_1).$$

Соотношение (1.51) справедливо только для идеального газа. Для химических реакций, протекающих в изотермических условиях, как правило, $\Delta U \neq 0$, так что $Q_T \neq A_T$.

Следует отметить, что изотермическое расширение или сжатие *реального газа* надо сочетать с подведением или отводом теплоты так, чтобы температура газа оставалась постоянной.

2. Изобарные процессы ($p = \text{const}$).

Рассмотрим процесс изобарного расширения идеального газа. Возьмем цилиндр с газом и поршнем, нагруженным до давления p . Поршень должен свободно скользить в цилиндре, который будем переносить по ряду термостатов с постепенно повышающейся температурой. Газ нагревается, расширяется от объема V_1 до объема V_2 и совершает против постоянного внешнего давления работу, равную произведению внешнего давления на изменение объема:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p \Delta V.$$

Применим к этому выражению уравнение состояния одного моля идеального газа:

$$pV_2 = RT_2, pV_1 = RT_1. \quad (1.52)$$

При подстановке этих значений в выражение для работы расширения идеального газа против постоянного внешнего давления получим:

$$A = R(T_2 - T_1). \quad (1.53)$$

Таким образом, работа изобарного процесса пропорциональна разности температур газа.

Если в уравнении (1.53) принять разность температур равной 1 К, то $A = R$; следовательно, универсальная газовая постоянная R численно равна работе расширения, совершаемой одним молем идеального газа при нагревании его на 1 К при постоянном давлении.

Проинтегрировав уравнение (1.48), получим:

$$\begin{aligned} Q_p &= \int_1^2 \delta Q = \int_1^2 dU + \int_1^2 p dV = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = \\ &= (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1). \end{aligned} \quad (1.54)$$

Введем новую функцию состояния системы — *энтальпию* H , тождественно равную сумме внутренней энергии и произведения давления на объем:

$$H = U + pV. \quad (1.55)$$

Уравнение (1.55) следует понимать следующим образом. Рассмотрим термохимическую систему, состоящую из газа и поршня с грузом, уравновешивающего давление газа p внутри сосуда; такая система называется расширенной. Энергия расширенной системы, или энтальпия, равна сумме внутренней энергии газа U и потенциальной энергии поршня с грузом pV : $H = U + pV$.

С учетом выражения (1.55) уравнение (1.54) преобразуется к следующему виду:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (1.56)$$

Отсюда вытекает, что *теплота изобарного процесса является функцией состояния*. Данный вывод можно распространить на любую систему, если в ней в ходе изобарного процесса не совершается никакой иной работы, кроме работы против внешнего давления.

Для *закрытых систем постоянного состава* энтальпия H может быть описана двумя термодинамическими переменными (p и T):

$$dH = (\partial H/\partial p)_T \cdot dp + (\partial H/\partial T)_p \cdot dT. \quad (1.57)$$

В *закрытых системах переменного состава* и *открытых системах* энтальпия H , как и в случае с внутренней энергией U , описывается двумя термодинамическими переменными T и p и количеством вещества:

$$H = f(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k) \quad (1.58)$$

и

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j \neq i} dn_i \quad (1.59)$$

Для идеального газа частная производная $(\partial H/\partial p)_T$, характеризующая зависимость энтальпии от давления, равна нулю, следовательно, изменение энтальпии идеального газа, так же как и внутренней энергии, будет зависеть только от температуры.

3. Изохорные процессы: ($V = const$).

В качестве примера изохорного процесса можно рассмотреть нагревание газа под зафиксированным поршнем. Поскольку $dV = 0$, работа $p dV$ в изохорном процессе равна нулю и в соответствии с уравнениями (1.43, 1.48) имеем:

$$Q_V = \Delta U. \quad (1.60)$$

Получается, что и для *изохорного процесса теплота является функцией состояния*, поскольку таковой является равная ей величина ΔU .

Таким образом, и для изохорного и для изобарного процессов теплота процесса равна приращению функции состояния системы:

$$Q_V = \Delta U \text{ и } Q_p = \Delta H.$$

Для бесконечно малого количества теплоты в изохорном и изобарном процессах можно написать:

$$\delta Q_V = dU \text{ и } \delta Q_p = dH.$$

Таким образом, мы нашли, что при нулевой общей работе количество теплоты при постоянном объеме (Q_V) можно отождествить с изменением внутренней энергии системы (ΔU), а при постоянном давлении (Q_p) — с изменением нового свойства — энтальпии (ΔH).

В чем же отличие энтальпии от внутренней энергии? Рассмотрим химическую реакцию, протекающую при постоянном давлении. По определению $H = U + pV$ и:

$$dH = dU + pdV + Vdp = dU + pdV \quad (p = \text{const}) \text{ и}$$

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V. \quad (1.61)$$

Если реакции протекают без участия газообразных веществ (т. е. в твердой или жидкой фазе), то $\Delta V \approx 0$ и:

$$\Delta H \approx \Delta U, \quad Q_p \approx Q_v,$$

Вследствие малых абсолютных значений изменений объемов веществ в конденсированном состоянии различие между ΔU и ΔH можно пренебречь. Однако это не так для реакций с участием газообразных веществ.

Если в реакции участвуют газообразные вещества, то, записав уравнение Менделеева–Клапейрона для начального:

$$pV_1 = n_1RT,$$

и конечного состояний системы:

$$pV_2 = n_2RT,$$

для процесса, протекающего при $p, T = \text{const}$, получим:

$$p(V_2 - V_1) = (n_2 - n_1)RT,$$

$$p\Delta V = \Delta nRT, \quad (1.62)$$

где ΔV — изменение объема системы в ходе реакции; Δn — приращение числа молей *газообразных* веществ в результате протекания химической реакции.

Подставляя (1.62) в (1.61), получаем:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT, \quad (1.63)$$

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT. \quad (1.64)$$

Таким образом, тепловой эффект химической реакции при постоянном давлении Q_p (ΔH) отличается от теплового эффекта химической реакции при постоянном объеме Q_v (ΔU) на величину работы, совершаемой за счет изменения числа молей газообразных участников реакции.

Если эндотермическая реакция сопровождается уменьшением числа молей газообразных участников реакции, совершаемая при этом работа будет работой сжатия ($p\Delta V < 0$), и $Q_p < Q_v$. При экзотермической реакции в этом случае $Q_p > Q_v$. Это означает, что при постоянном давлении и температуре работа внешних сил, сжимающих систему, преобразуется в теплоту реакции.

Если химическая реакция сопровождается увеличением объема ($p\Delta V > 0$), то для эндотермической реакции $Q_p > Q_v$, а для экзотермической реакции $Q_p < Q_v$. Это означает, что при постоянном давлении и температуре часть тепла реакции расходуется на работу расширения системы, поскольку объем ее при этом увеличивается.

В частном случае, когда химическая реакция протекает без изменения числа молей газообразных участников реакции, т. е. когда $\Delta V = 0$, тогда $Q_p = Q_v$.

4. *Адиабатические процессы* — это процессы, при которых исключен теплообмен системы с окружающей средой, т. е. $Q = 0$, или $\delta Q = 0$.

Представим себе цилиндр и поршень, изготовленными из материала, не проводящего теплоту. Поршень вообразим нагруженным мелким песком, уравнивающим давление газа p . Сбрасывая по одной песчинке, постепенно уменьшим внешнее давление. При этом газ расширяется, совершая работу без поглощения теплоты из окружающей среды.

Согласно первому закону термодинамики в форме (1.45), получим

$$0 = dU + \delta A,$$

или

$$\delta A = -dU, \quad (1.65)$$

т. е. работа будет совершаться за счет убыли внутренней энергии газа.

Пример 3. Один моль водяных паров изотермически при постоянном давлении (1 атм) сконденсировали в жидкость при 100 °С. Рассчитайте работу, теплоту, изменение внутренней энергии и энтальпии в этом процессе. Удельная теплота испарения воды при 100 °С равна 2260 Дж/г.

Решение. В процессе $\text{H}_2\text{O} (\text{г}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$ произошло сжатие газа при постоянном давлении $p = 1$ атм от объема V_1 до одного моля жидкой воды $V_2 = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ (18 мл).

Поскольку $pV = nRT$, получим $V_1 = nRT/p_1$.

В системе СИ: $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$, $1 \text{ атм} = 101325 \text{ Н}/\text{м}^2$.

Таким образом,

$$V_1 = (1,0 \text{ моль})[(8,314 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль}))(373 \text{ К})/101325 \text{ Н}/\text{м}^2] = 0,0306 \text{ м}^3$$

Работа сжатия при постоянном давлении равна:

$$A = p(V_2 - V_1) \approx -pV_1 = -101325 \text{ Н}/\text{м}^2 \cdot 0,0306 \text{ м}^3 = -3100 \text{ Дж}.$$

При испарении одного моля воды затрачивается теплота $2260 \text{ Дж}/\text{г} \cdot 18 \text{ г} = 40700 \text{ Дж}$, поэтому при конденсации одного моля воды эта теплота, напротив, выделяется в окружающую среду:

$$Q = -40700 \text{ Дж}.$$

Изменение внутренней энергии можно рассчитать по первому закону термодинамики:

$$\Delta U = Q - A = -40700 - (-3100) = -37600 \text{ Дж},$$

а изменение энтальпии — через изменение внутренней энергии:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + A = -37600 + (-3100) = -40700 \text{ Дж}.$$

Изменение энтальпии равно теплоте, так как процесс происходит при постоянном давлении.

$$\text{Ответ: } A = -3100 \text{ Дж}, Q_p = \Delta H = -40700 \text{ Дж}, \\ \Delta U = -37600 \text{ Дж}.$$

Пример 4. Согласно выражению (1.61), связь между теплотами химической реакции при $p = const$ и $V = const$ дается как $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$. Назвать примеры реакций, протекающих в газовой фазе, для которых:

1) $\Delta H > \Delta U$; 2) $\Delta H < \Delta U$; 3) $\Delta H = \Delta U$.

Решение. Из (1.61) следует, что на соотношение между ΔH и ΔU влияет знак величины изменения объема ΔV в результате химической реакции. Рассмотрим эндотермическую реакцию разложения аммиака:

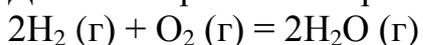


В результате этой реакции

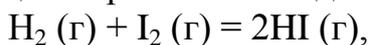
$$\Delta V = V_{\text{конеч.}} - V_{\text{исходн.}} = (3 + 1) - 2 = +2,$$

что свидетельствует о расширении системы. В этом случае $\Delta H > \Delta U$.

Для экзотермической реакции образования воды из простых веществ



изменение объема $\Delta V = 2 - (2 + 1) = -1$. Следовательно, реакция протекает со сжатием системы, поэтому $\Delta H < \Delta U$. Если же химическая реакция протекает без изменения объема ($\Delta V = 0$), например эндотермическая реакция образования йодистого водорода:



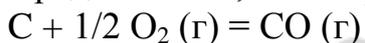
то $\Delta H = \Delta U$.

Пример 5. Теплота реакции неполного окисления углерода при постоянном объеме $\Delta U = -109,2$ кДж при 25°C . Вычислить теплоту реакции ΔH при той же температуре, но при постоянном давлении.

Решение. Связь между теплотами химической реакции при $p = const$ и $V = const$ выражается уравнением (1.61):

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V.$$

Предположим, что газообразные участники реакции



подчиняются законам идеального состояния. Тогда, согласно уравнению Клапейрона–Менделеева,

$$p\Delta V = \Delta nRT,$$

где Δn — изменение числа молей газообразных участников в результате протекания рассматриваемой реакции

$$\Delta n = n_2 - n_1 = 1 - 0,5 = 0,5.$$

Таким образом,

$$\Delta H = -109,2 + 0,5 \cdot 8,314 \cdot 298 = -109,2 + 1,2 = -108,0 \text{ кДж.}$$

Ответ: $\Delta H = -108,0$ кДж.

1.5 ПРИЛОЖЕНИЕ ПЕРВОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ К ХИМИЧЕСКИМ ПРОЦЕССАМ. ЗАКОН ГЕССА

Выше было показано, что для двух практически важных процессов — изохорного и изобарного — и при отсутствии всех видов работы, кроме работы расширения, *теплота процесса приобретает свойства функции состояния*. Это следствие первого закона термодинамики составляет теоретическую основу термохимии.

Термохимия — раздел химической термодинамики, изучающий энергетические эффекты химических и физико-химических процессов. Термохимия также охватывает тепловые эффекты растворения, аллотропных и агрегатных превращений и т. п.

Как известно, химические реакции сопровождаются выделением (экзотермические реакции) либо поглощением (эндотермические реакции) теплоты. Это связано с тем, что при химических превращениях происходит изменение внутренней энергии системы, так как внутренняя энергия продуктов реакции отличается от внутренней энергии исходных веществ.

Тепловым эффектом химической реакции называется теплота, выделяемая или поглощаемая в результате реакции при соблюдении следующих условий:

- 1) объем или давление постоянны ($p = const$ или $V = const$),
- 2) не совершается никакой работы, кроме работы расширения,
- 3) температура исходных веществ и продуктов одинакова ($T_1 = T_2$).

Тепловой эффект относят, как правило, к одному молю прореагировавшего исходного вещества, стехиометрический коэффициент перед которым максимален.

Основным законом термохимии является закон Гесса, являющийся частным случаем первого закона термодинамики:

«Тепловой эффект реакции, протекающей в изобарно-изотермических или изохорно-изотермических условиях, не зависит от пути реакции, а определяется только состоянием исходных веществ и продуктов реакции при условии, что единственной работой, совершаемой системой, является механическая работа».

Для обозначения изменения любой термодинамической функции при протекании химической реакции используют *оператор химической реакции* Δ_r (r означает «reaction»), например, $\Delta_r U$, $\Delta_r H$, $\Delta_r C$ и т. д.

Как указывалось ранее, изменение энтальпии $\Delta_r H$ (тепловой эффект изобарного процесса Q_p) и изменение внутренней энергии $\Delta_r U$ (тепловой эффект изохорного процесса Q_V) не зависят от пути, по которому система переходит из начального состояния в конечное.

Рассмотрим некоторый обобщенный химический процесс превращения исходных веществ в продукты реакции, который может быть осуществлен различными путями в одну или несколько стадий:

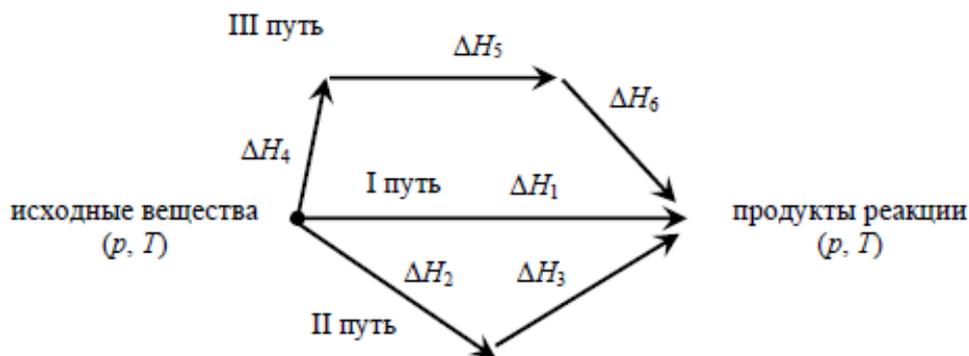


Рис. 1.9. Иллюстрация закона Гесса

Согласно закону Гесса, тепловые эффекты всех этих реакций связаны следующим соотношением:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6.$$

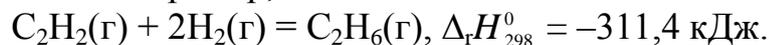
При написании термохимических уравнений реакций принято указывать тепловой эффект реакции и агрегатное состояние реагентов: (т) — твердый, (ж) — жидкий, (г) — газообразный реагенты и (aq) — водный раствор.

Значение закона Гесса состоит в том, что он позволяет теоретически, не прибегая к эксперименту, рассчитывать значения тепловых эффектов химических реакций.

В настоящее время получила распространение следующая запись теплового эффекта реакции. Наряду со стехиометрическим уравнением реакции записывается разность между внутренними энергиями (или энтальпиями) продуктов реакции и исходных веществ, т. е. $\Delta U = Q_V$ (или $\Delta H = Q_p$) — приращение внутренней энергии (или энтальпии). Если это приращение положительно $\Delta U > 0$ (или $\Delta H > 0$), то реакция протекает с поглощением тепла, если оно отрицательно $\Delta U < 0$ (или $\Delta H < 0$), то теплота выделяется.

Абсолютное большинство реакций, протекающих в природе, происходит при постоянном давлении, так как окружающая атмосфера практически является бесконечно упругой и давление, оказываемое ею на систему, остается постоянным, независимо от изменения её объема; поэтому в термохимии обычно пользуются изобарными тепловыми эффектами, которые обозначают символом ΔH .

Тепловой эффект относят, как правило, к одному молю прореагировавшего исходного вещества, стехиометрический коэффициент перед которым максимален. Например,



Эта реакция экзотермическая.

Тепловой эффект реакции, измеренный при постоянном давлении (1 атм), постоянной температуре (298 К), и рассчитанный на 1 моль вещества, называется *стандартным тепловым эффектом*; обозначается $\Delta_r H_{298}^0$.

Для расчетов $\Delta_r H_{298}^0$ пользуются стандартными энтальпиями образования и сгорания веществ.

Стандартной энтальпией (теплотой) образования ($\Delta H_{f,298}^0$, или $\Delta_f H_{298}^0$) называют тепловой эффект реакции образования 1 моль сложного вещества из простых веществ при стандартных условиях.

Стандартные энтальпии образования простых веществ принимаются равными нулю.

Обозначение стандартной энтальпии образования — $\Delta H_{f,298}^0$. Надстрочный индекс «0» свидетельствует о стандартных условиях; нижний индекс «f» — начальная буква английского слова «*formation*» — «образование» и нижний индекс 298 — температура 298 К.

Стандартный тепловой эффект химической реакции равен разности сумм стандартных энтальпий образования продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции.

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum \Delta H_{f,298}^0 (\text{прод.}) - \sum \Delta H_{f,298}^0 (\text{исх.}) \quad (1.66)$$

Стандартной энтальпией (теплотой) сгорания ($\Delta H_{c,298}^0$, или $\Delta_c H_{298}^0$) называют тепловой эффект реакции окисления 1 моль вещества в избытке кислорода до высших устойчивых оксидов (в которых элемент находится в наибольшей устойчивой степени окисления) при стандартных условиях.

Стандартные энтальпии сгорания высших оксидов принимаются равными нулю.

Нижний индекс «с» — начальная буква английского слова «*combustion*» — «сгорание».

Стандартный тепловой эффект химической реакции равен разности сумм стандартных энтальпий сгорания исходных веществ и продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции.

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum \Delta H_{c,298}^0 (\text{исх.}) - \sum \Delta H_{c,298}^0 (\text{прод.}) \quad (1.67)$$

Таким образом, на основании закона Гесса можно сравнительно легко рассчитывать тепловые эффекты реакций при стандартных условиях.

Пример 6. Стандартные энтальпии образования жидкой и газообразной воды при 298 К равны $-285,8$ и $-241,8$ кДж/моль, соответственно. Рассчитайте энтальпию испарения воды при этой температуре.

Решение. Энтальпии образования соответствуют следующим реакциям:



Вторую реакцию можно провести в две стадии: сначала сжечь водород с образованием жидкой воды по первой реакции, а затем испарить воду:



Тогда, согласно закону Гесса,



откуда

$$\Delta H_{\text{исп}}^0 = -241,8 - (-285,8) = 44,0 \text{ кДж/моль.}$$

$$\text{Ответ: } \Delta H_{\text{исп}}^0 = 44,0 \text{ кДж/моль.}$$

1.6 ТЕПЛОЕМКОСТЬ

При расчёте тепловых эффектов реакций при температурах, отличных от стандартной, используются теплоемкости веществ.

Известно, что теплообмен чаще всего сопровождается изменением температуры. На этой основе было получено эмпирическое уравнение, связывающее количество теплоты с изменением температуры:

$$\delta Q = C dT. \quad (1.68)$$

Коэффициент пропорциональности (C) в этом выражении получил название *теплоемкости*.

Под теплоемкостью понимают то количество теплоты, которое необходимо сообщить телу (системе), чтобы нагреть его на 1 градус.

Истинной теплоемкостью называют отношение бесконечно малого количества поглощенной теплоты к бесконечно малому повышению температуры, вызванному этой теплотой:

$$C = \delta Q/dT. \quad (1.69)$$

Другими словами, истинная теплоемкость — производная от количества теплоты по температуре.

В зависимости от того, к какой единице количества вещества подводится теплота, различают:

– *удельную теплоемкость*, отнесенную к единице массы вещества (1 г или 1 кг), Дж/(г·К).

– *мольную теплоёмкость* (C_m), отнесенную к 1 моль вещества, Дж/(моль·К).

Средней мольной теплоемкостью (\bar{C}_m) в интервале температур T_1 – T_2 , в отличие от истинной, называется отношение конечного количества теплоты Q_{1-2} , поглощенного системой, к соответствующему изменению её температуры:

$$\bar{C}_m = \frac{Q_{1-2}}{T_2 - T_1}. \quad (1.70)$$

Связь между истинной молярной теплоемкостью C_m и средней молярной теплоемкостью \bar{C}_m осуществляется соотношением:

$$C_m = (\lim_{T_2 - T_1 \rightarrow 0} \bar{C}_m) \quad (1.71)$$

т. е. истинная теплоемкость — это предел, к которому стремится средняя теплоемкость, если разность температур стремится к нулю.

При определении теплоемкости газов обычно учитывают, при каких условиях они нагреваются — при постоянном объеме V или при постоянном давлении p .

1.6.1 Определение теплоемкости при постоянном объеме.

В классической термодинамике теплоемкость при постоянном объеме C_V — индивидуальное свойство вещества, которое определяется экспериментально. Если нагревать газ при постоянном объеме, то работа против внешних сил будет равна нулю и все подведенное извне тепло пойдет на увеличение его внутренней энергии. Таким образом, молярная теплоемкость газа при постоянном объеме C_V численно равна изменению внутренней энергии одного моля газа при повышении его температуры на 1°C .

В соответствии с первым законом термодинамики имеем:

$$\delta Q = dU + p dV.$$

При постоянном объеме ($dV = 0$) последний член в этом уравнении исчезает и остается соотношение:

$$\delta Q_V = dU,$$

т. е. *поглощенная теплота не расходуется на совершение внешней работы и равна увеличению внутренней энергии**.

Поскольку, мы определили теплоемкость системы как отношение количества теплоты к вызываемому им изменению температуры, то выражение для молярной теплоемкости при постоянном объеме C_V можно записать в виде частной производной внутренней энергии по температуре:

$$C_V = \delta Q/dT = (\partial U/\partial T)_V. \quad (1.72)$$

Из уравнения (1.72) следует, что C_V определяет зависимость внутренней энергии системы от температуры.

Интегрируя уравнение (1.72) и предполагая, что C_V не зависит от температуры, получим:

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V \int_{T_1}^{T_2} dT = C_V (T_2 - T_1) = C_V \Delta T. \quad (1.73)$$

*Необходимо подчеркнуть, что $\delta Q_V = dU$ только тогда, когда все виды работы, отличающиеся от pV — работы, невозможны.

1.6.2 Определение теплоемкости при постоянном давлении.

В случае нагревания при постоянном давлении p газ расширяется и за счет сообщаемого ему тепла не только увеличивается запас его внутренней энергии, но и совершается работа, направленная на преодоление внешних сил.

Существует ли термодинамическая функция, являющаяся мерой δQ_p — теплоты, поглощаемой при постоянном давлении? Покажем, что с количеством теплоты, передаваемой системе при постоянном давлении, можно отождествить прирост энтальпии.

Из определения $H = U + pV$ дифференциал dH равен:

$$dH = dU + d(pV). \quad (1.74)$$

Дифференцируя второй член, как произведение, получаем:

$$dH = dU + pdV + Vdp. \quad (1.75)$$

Далее в уравнение (1.75) подставим выражения $dU = \delta Q - pdV$

$$dH = \delta Q - pdV + pdV + Vdp. \quad (1.76)$$

Член pdV сокращается, и остается:

$$dH = \delta Q + Vdp. \quad (1.77)$$

Теперь наложим условие, что давление поддерживается постоянным; тогда Vdp равно нулю, и остается:

$$dH = \delta Q_p. \quad (1.78)$$

Это показывает, что *подводимая к газу теплота идет как на повышение внутренней энергии, так и на совершение работы расширения*, т. е. на прирост энтальпии H . Поэтому $C_p > C_v$ на величину работы расширения при изменении температуры на один градус, производимую в результате подвода дополнительного тепла.

Полученный результат может быть использован для определения мольной теплоемкости при постоянном давлении C_p в виде частной производной энтальпии по температуре:

$$C_p = (\delta Q/dT) = (\partial H/\partial T)_p. \quad (1.79)$$

Таким образом, C_p определяет зависимость энтальпии системы от температуры.

Интегрируя уравнение (1.79) и предполагая, что C_p не зависит от температуры, получим:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = C_p \int_{T_1}^{T_2} dT = C_p (T_2 - T_1) = C_p \Delta T. \quad (1.80)$$

1.6.3 Связь между C_p и C_v .

Теплоемкости при постоянных объеме и давлении отличаются на величину, соответствующую количеству теплоты, затрачиваемому на работу, совершаемую газом при его расширении. Поскольку в случае C_p производится работа, повышение температуры от данного количества перешедшей теплоты будет меньше, и потому C_p будет больше C_v . Различие больше для газов, чем для жидкостей и твердых веществ, так как последние мало изменяются в объеме при нагревании и поэтому производят мало работы против внешнего давления и член $p dV$ очень мал. В случае жидкой воды, например, разность $C_p - C_v$ равна только 0,0023 Дж/(К·моль), что составляет 0,003 %.

Чтобы найти связь между C_p и C_v продифференцируем уравнение:

$$H = U + pV$$

по температуре:

$$dH/dT = dU/dT + d(pV)/dT \quad (1.81)$$

и учтем, что

$$pV = RT$$

$$dH/dT = dU/dT + d(RT)/dT = dU/dT + R, \quad (1.82)$$

или

$$C_p = C_v + R, \quad (1.83)$$

т. е. разность между мольной теплоемкостью газов при постоянном давлении и при постоянном объеме равна газовой постоянной R . Это уравнение применимо только к идеальным газам.

Таблица 1.3

Мольная теплоемкость газов при 25 °С

	$C_{p,m}$ Дж/(К·моль)	$C_{v,m}$ Дж/(К·моль)	$C_p - C_v$ Дж/(К·моль)
He, Ne, Ar, Kr, Xe	20,78	12,47	8,31
H ₂	28,81	20,50	8,31
O ₂	29,33	21,02	8,31
N ₂	29,14	20,83	8,31
CO ₂	37,14	28,83	8,31
CH ₄	35,74	27,43	8,31

Мольная теплоемкость газов сама по себе имеет величину порядка R [около 8 Дж/(К·моль)] (табл. 1.3), поэтому различие между C_p и C_v весьма значительно.

При помощи кинетической теории газов можно показать, что истинная мольная теплоемкость при постоянном объеме равна:

$$C_v = \frac{3}{2} R \text{ для одноатомного газа} \quad (1.84)$$

и

$$C_v = \frac{5}{2} R \text{ для двухатомного газа.} \quad (1.85)$$

Принимая эти величины, которые хорошо согласуются с опытом, из уравнения (1.83) делаем вывод, что

$$C_p = \frac{5}{2} R \text{ для одноатомного газа} \quad (1.86)$$

и

$$C_p = \frac{7}{2} R \text{ для двухатомного газа.} \quad (1.87)$$

Пример 7. Рассчитайте изменение внутренней энергии и энтальпии гелия (одноатомный идеальный газ) при изобарном расширении от 5 до 10 л под давлением 196 кПа.

Решение. $p_1 = p_2 = 196$ кПа, $V_1 = 5$ л, $V_2 = 10$ л.

Начальная и конечная температуры: $T_1 = p_1 V_1 / nR$, $T_2 = p_2 V_2 / nR$. Изменение внутренней энергии и энтальпии идеального газа определяется только начальной и конечной температурой ($C_V = 3/2 \cdot nR$ и $C_p = 5/2 \cdot nR$ — идеальный одноатомный газ).

$$\Delta U = C_V (T_2 - T_1) = 3/2 (p_2 V_2 - p_1 V_1) = 3/2 \cdot (196 \cdot 10^3) \cdot (10 - 5) \cdot 10^{-3} = 1470 \text{ Дж.}$$

$$\Delta H = C_p (T_2 - T_1) = 5/2 (p_2 V_2 - p_1 V_1) = 5/2 \cdot (196 \cdot 10^3) \cdot (10 - 5) \cdot 10^{-3} = 2450 \text{ Дж.}$$

Ответ: $\Delta U = 1470$ Дж, $\Delta H = 2450$ Дж.

Пример 8. Рассчитать изменения ΔU и ΔH при нагревании 55,4 г Хе от 300 до 400 К.

Решение. 55,4 г Хе соответствуют 0,42 молям.

Поскольку

$$\bar{C}_V = 3/2 R = 3/2 [8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})] = 12,47 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

и

$$\bar{C}_p = 5/2 R = 5/2 [8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})] = 20,78 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

имеем, согласно уравнениям (1.64) и (1.75)

$$\Delta U = n \bar{C}_V \Delta T = (0,42 \text{ моль}) [12,47 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})] (100\text{К}) = 523,7 \text{ Дж,}$$

$$\Delta H = n \bar{C}_p \Delta T = (0,42 \text{ моль}) [20,78 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})] (100\text{К}) = 873,4 \text{ Дж,}$$

Ответ: $\Delta U = 523,7$ Дж, $\Delta H = 873,4$ Дж.

Пример 9. Один моль ксенона, находящийся при 25 °С и 2 атм, расширяется адиабатически против давления 1 атм. Какова будет конечная температура?

Решение. Воспользуемся первым законом термодинамики. При адиабатических процессах работа совершается за счет убыли внутренней энергии:

$$A = -\Delta U = n C_V (T_1 - T_2), \quad (1)$$

где $n = 1$, $C_V = 3/2 R$ (одноатомный идеальный газ). Работа расширения против постоянного внешнего давления p_2 равна:

$$A = p_2 (V_2 - V_1) = p_2 V_2 - p_2 V_1.$$

Поскольку

$$p_2 V_2 = nRT_2,$$

то

$$A = nRT_2 - p_2 V_1. \quad (2)$$

Приравнявая уравнения (1) и (2), находим температуру T_2 :

$$T_2 = (nC_V T_1 + p_2 V_1) / (nC_V + nR) = 238 \text{ К.}$$

Ответ: $T_2 = 238 \text{ К.}$

1.7 УРАВНЕНИЕ КИРХГОФА. ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Обычно химические реакции протекают в условиях, отличных от стандартных. В общем случае тепловой эффект химической реакции зависит от температуры и давления. Поскольку тепловой эффект химической реакции мало меняется с изменением давления, то в расчетах обычно влияние давления не учитывают.

Перейдем к рассмотрению влияния температуры на величину теплового эффекта химической реакции. Для реакции, представленной в общем виде,



имеем

$$\Delta_r H = \sum \Delta H_{f(\text{прод.})} - \sum \Delta H_{f(\text{исход.})} \quad (1.88)$$

где $\Delta H_{f(\text{прод.})}$ и $\Delta H_{f(\text{исход.})}$ — энтальпия образования продуктов реакции и исходных веществ.

Для нахождения зависимости $\Delta H = f(T)$ продифференцируем по температуре (при постоянном давлении) равенство (1.88):

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H}{\partial T} \right)_p = \left[\left(\frac{\partial \Delta H_f^C}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial \Delta H_f^D}{\partial T} \right)_p \right]_{\text{прод.}} - \left[\left(\frac{\partial \Delta H_f^A}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial \Delta H_f^B}{\partial T} \right)_p \right]_{\text{исход.}} \quad (1.89)$$

Как следует из (1.79), производная мольной энтальпии вещества по температуре при постоянном давлении является мольной теплоемкостью этого вещества:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p.$$

Поэтому правая часть равенства (1.89) является алгебраической суммой теплоемкости всех реагентов:

$$\frac{\partial \Delta_r H}{\partial T} \Big|_p = (C_p^C + C_p^D)_{\text{прод.}} - (C_p^A + C_p^B)_{\text{исход.}} = \Delta_r C_p. \quad (1.90)$$

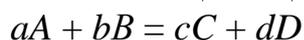
Здесь $(\partial \Delta_r H / \partial T)_p$ — температурный коэффициент изобарного теплового эффекта, т. е. приращение теплового эффекта, соответствующее изменению температуры на 1 градус; $\Delta_r C_p$ — изменение изобарной мольной теплоемкости системы в химической реакции.

Таким образом, $\Delta_r C_p$ равно разности между суммарной мольной теплоемкостью продуктов и суммарной мольной теплоемкостью исходных веществ. При этом количества веществ берутся в числах молей, соответствующих стехиометрическому уравнению.

Умножая (1.90) на дифференциал температуры, получаем соотношение

$$d\Delta_r H = \Delta_r C_p dT. \quad (1.91)$$

Для реакции, представленной в общем виде,



величина $\Delta_r C_p$ будет равна

$$\Delta_r C_p = (c \cdot C_p(C) + d \cdot C_p(D)) - (a \cdot C_p(A) + b \cdot C_p(B)). \quad (1.92)$$

Здесь a , b , c и d — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции с участием веществ A , B , C и D .

Для изохорного процесса можно получить таким же путем аналогичное выражение:

$$(\partial \Delta_r U / \partial T)_V = \Delta_r C_V, \text{ или } d\Delta_r U = \Delta_r C_V dT, \quad (1.93)$$

где $(\partial \Delta_r U / \partial T)_V$ — температурный коэффициент изохорного теплового эффекта; $\Delta_r C_V$ — изменение изохорной мольной теплоемкости системы в химической реакции:

$$\Delta_r C_V = (c \cdot C_V(C) + d \cdot C_V(D)) - (a \cdot C_V(A) + b \cdot C_V(B)).$$

Уравнения (1.90, 1.91) и (1.93) выражают закон Кирхгофа в дифференциальной форме, который может быть сформулирован следующим образом: *«Температурный коэффициент теплового эффекта реакции равен сумме мольных изобарных теплоемкостей продуктов реакции минус сумма мольных изобарных теплоемкостей исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции».*

Дифференциальная форма уравнения Кирхгофа:

$$(\partial \Delta_r H / \partial T)_p = \Delta_r C_p \text{ и } (\partial \Delta_r U / \partial T)_V = \Delta_r C_V$$

позволяет *качественно* определить изменение теплового эффекта реакции по знаку температурного коэффициента теплового эффекта. Последний определяется изменением теплоемкости.

Действительно, пусть $\Delta_r C_p > 0$, т. е. образуются более теплоемкие продукты реакции. Тогда при нагревании системы все большая часть теплоты должна как бы оставаться в продуктах реакции (поглощаться продуктами реакции). А это значит, что величина $\Delta_r H$ (с учетом знака) является более положительной, например, изменяется от -200 до -100 кДж/моль или от $+100$ до $+200$ кДж/моль; следовательно, повышение температуры в этом случае делает реакцию менее экзотермичной (более эндотермичной). Иными словами, если $\Delta_r C_p > 0$, то $(\partial \Delta_r H / \partial T)_p > 0$.

Наоборот, если $\Delta_r C_p < 0$, то образуются менее теплоемкие вещества: при нагревании они поглощают меньше теплоты, чем реагенты, отчего

больше теплоты выделяется в ходе реакции, а величина $\Delta_r H$ (с учетом знака) является менее положительной, т. е. если $\Delta_r C_p < 0$, то $(\partial \Delta_r H / \partial T)_p < 0$.

Следовательно, повышение температуры в этом случае делает реакцию более экзотермичной (менее эндотермичной).

И, наконец, если $\Delta_r C_p = 0$, то $(\partial \Delta_r H / \partial T)_p = 0$, т. е. тепловой эффект реакции в этом случае не зависит от температуры, $\Delta_r H = const$.

Для точного вычисления теплового эффекта реакции $\Delta_r H_{T_2}$ ($\Delta_r U_{T_2}$) при температуре T_2 для $p = const$ ($V = const$), если известен тепловой эффект $\Delta_r H_{T_1}$ ($\Delta_r U_{T_1}$) при температуре T_1 пользуются интегральной формой уравнения Кирхгофа. Для того чтобы получить это выражение, разделим переменные и проинтегрируем выражения (1.91) и (1.93). Тогда тепловые эффекты при температурах T_1 и T_2 будут связаны следующими выражениями:

$$\int_{T_1}^{T_2} d\Delta_r H = \Delta_r H_{T_2} - \Delta_r H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p dT \quad (1.94)$$

$$\Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p dT \quad \text{при } p = const, \quad (1.95)$$

$$\int_{T_1}^{T_2} d\Delta_r U = \Delta_r U_{T_2} - \Delta_r U_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_V dT \quad (1.96)$$

$$\Delta_r U_{T_2} = \Delta_r U_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_V dT \quad \text{при } V = const. \quad (1.97)$$

Уравнения Кирхгофа применяют в трёх приближениях:

1) В первом, наиболее грубом, приближении полагают, что $\Delta_r C_p = 0$ ($\Delta_r C_V = 0$), т. е. считают равными суммарные теплоемкости продуктов и исходных веществ. Тогда из (1.95) и (1.97) следует, что:

$$\Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1}$$

$$\Delta_r U_{T_2} = \Delta_r U_{T_1},$$

т. е. тепловой эффект считается независимым от температуры.

2) Во втором, более точном, приближении считают разность теплоемкостей постоянной величиной, т. е. пренебрегают изменением теплоемкостей исходных веществ и продуктов в интервале температур от T_1 до T_2 . Тогда величины $\Delta_r C_p$ и $\Delta_r C_V$ можно вынести за знак интеграла как константы. При этом выражения (1.95) и (1.97) упростятся до следующих:

$$\Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} + \Delta_r C_p (T_2 - T_1) \quad \text{при } p = const, \quad (1.98)$$

$$\Delta_r U_{T_2} = \Delta_r U_{T_1} + \Delta_r C_V (T_2 - T_1) \text{ при } V = \text{const.} \quad (1.99)$$

Если в качестве T_1 выбрать стандартную температуру ($T_1 = 298\text{K}$), то зависимости теплового эффекта от температуры будут выглядеть следующим образом:

$$\Delta_r H_T = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT \text{ при } p = \text{const.}, \quad (1.100)$$

$$\Delta_r U_T = \Delta_r U_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT \text{ при } V = \text{const.}, \quad (1.101)$$

$$\Delta_r H_T = \Delta_r H_{298}^0 + \Delta_r C_p (T - 298) \text{ при } p = \text{const.}, \quad (1.102)$$

$$\Delta_r U_T = \Delta_r U_{298}^0 + \Delta_r C_p (T - 298) \text{ при } V = \text{const.} \quad (1.103)$$

Обычно изменение теплового эффекта реакции при нагревании не очень велико. Так, допустим, что

$$\Delta_r H_{298}^0 = 100 \text{ кДж/моль}, \Delta_r C_p = 20 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}, \Delta T = 50 \text{ К}.$$

Тогда подстановка в формулу (1.102) дает:

$$\Delta_r H_T = 100 \text{ кДж/моль} + 0,020 \text{ кДж/(моль}\cdot\text{К)} \cdot 50 \text{ К} = 101 \text{ кДж/моль}.$$

Следовательно, тепловой эффект реакции при нагревании на 50 К изменяется всего на 1 %.

Если теплоемкости реагентов и продуктов еще ближе по величине, то и изменение теплового эффекта реакции будет еще меньше.

3) Наиболее точное приближение учитывает зависимость молярных теплоемкостей *индивидуальных* веществ, участвующих в реакции, от температуры (в области средних температур), которая выражается приближенными эмпирическими уравнениями (степенными полиномами), одно из которых приведено ниже:

$$C_p = a + bT + cT^2, \text{ а } \Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2, \quad (1.104)$$

где a , b , c — эмпирические коэффициенты* температурной зависимости теплоемкостей, характерные для данного вещества, их значения приводятся в термодинамических справочниках; Δa , Δb , Δc — разность сумм соответствующих коэффициентов продуктов реакции и исходных веществ с учетом их стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции:

$$\begin{aligned} \Delta a &= \sum a_{(\text{прод})} - \sum a_{(\text{исх})}, \\ \Delta b &= \sum b_{(\text{прод})} - \sum b_{(\text{исх})}, \\ \Delta c &= \sum c_{(\text{прод})} - \sum c_{(\text{исх})}. \end{aligned}$$

* Эмпирическим коэффициентам a , b , c ... не следует придавать какого-либо иного смысла, кроме того, что полином в целом для некоторого интервала температур с требуемой точностью описывает интересующую нас функцию $C_V(T)$.

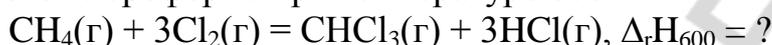
Подставляя выражение (1.104) в уравнение (1.100) и интегрируя от T_{298} до T , получаем выражение для теплового эффекта $\Delta_r H_T$ с учетом зависимости изобарных теплоемкостей от температуры:

$$\Delta_r H_T = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2) dT, \quad (1.105)$$

$$\Delta_r H_T = \Delta_r H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + 1/2 \Delta b(T^2 - 298^2) + 1/3 \Delta c(T^3 - 298^3) \quad (1.106)$$

где $\Delta_r H_{298}^0$ и $\Delta_r H_T$ — соответственно стандартный тепловой эффект реакции при $T = 298$ К и тепловой эффект реакции при искомой температуре T .

Пример 10. Рассчитать тепловой эффект реакции получения газообразного хлороформа при температуре 600 К.



Участники реакции	$\text{CH}_4(\text{г})$	$\text{Cl}_2(\text{г})$	$\text{CHCl}_3(\text{г})$	$\text{HCl}(\text{г})$
$\Delta_r H_{298}^0$, кДж/моль	-74,9	0	-100,4	-92,3
C_p , Дж/(моль·К)	17,5	36,7	81,4	26,5
a , Дж/(моль·К)	17,5	36,7	29,5	26,5
$b \cdot 10^3$, Дж/(моль·К)	60,5	1,05	148,9	4,6
$c \cdot 10^6$, Дж/(моль·К)	1,12	—	-90,7	—

Решение. Стандартный тепловой эффект реакции:

$$\Delta_r H_{298}^0 = -100,4 - 3 \cdot 92,3 - (-74,9) = -302,4 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}; \quad \Delta_r H_{298}^0 < 0$$

Изменение теплоемкости в ходе реакции:

$$\Delta_r C_p = (3 \cdot 26,5 + 81,4) - (3 \cdot 36,7 + 17,5) = 160,9 - 127,6 = 33,3 \text{ Дж/(моль·К)}; \quad \Delta_r C_p > 0$$

Если считать ΔC_p не зависящим от температуры:

$$\Delta_r H_{600} = \Delta_r H_{298}^0 + \Delta_r C_p \cdot (T - 298)$$

$$\Delta_r H_{600} = -302,4 \cdot 10^3 + 33,3(600 - 298) = -302,4 \cdot 10^3 + 9966 = -292,4 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} = -292,4 \text{ кДж/моль}.$$

Расчёт $\Delta_r C_p$ с учетом зависимости $C_p = f(T)$:

$$\Delta_r C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2$$

Расчёт Δa , Δb и Δc :

$$\Delta a = (3 \cdot 26,5 + 29,5) - (3 \cdot 36,7 + 17,5) = -18,6 \text{ Дж/(моль·К)}$$

$$\Delta b = (3 \cdot 4,6 + 148,9) - (3 \cdot 1,05 + 60,5) = 162,7 - 63,2 = 99,5 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/(моль·К)}$$

$$\Delta c = (-90,7) + 1,12 = -89,6 \cdot 10^{-6} \text{ Дж/(моль·К)}$$

Тепловой эффект реакции при 600 К с учетом зависимости $C_p = f(T)$

$$\Delta_r H_{600} = \Delta_r H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + 1/2 \Delta b(T^2 - 298^2) + 1/3 \Delta c(T^3 - 298^3) = -302,4 \cdot 10^3 - 18,6(600 - 298) + 49,8 \cdot 10^{-3}(600^2 - 298^2) - 29,9 \cdot 10^{-6}(600^3 - 298^3) = -300,2 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} = -300,2 \text{ кДж/моль}.$$

Ответ: $\Delta_r H_{600} = -292,4$ кДж/моль (без учета зависимости $C_p = f(T)$);

$\Delta_r H_{600} = -300,2$ кДж/моль (с учетом зависимости $C_p = f(T)$).

ТЕСТОВЫЙ САМОКОНТРОЛЬ
Тема «Термохимия. Закон Гесса»

1. Функциями состояния системы являются:

- а) энтропия; г) энтальпия;
б) свободная энергия Гиббса; д) внутренняя энергия.
в) температура;

2. Параметрами состояния системы являются:

- а) давление; б) энтропия; в) температура; г) энтальпия; д) объем.

3. Какой из процессов протекает без теплообмена с окружающей средой?

- а) изобарный; б) изохорный; в) изотермический; г) адиабатический.

4. Форма перехода энергии путем хаотического столкновения молекул двух соприкасающихся тел — это:

- а) работа; б) теплота.

5. Какой из этих видов энергии не включает в себя внутренняя энергия термодинамической системы?

а) кинетическая энергия всех частиц (атомов, ионов, молекул), составляющих систему;

б) кинетическая энергия системы как целого, связанная с движением системы;

в) потенциальная энергия, отвечающая массе покоя всех частиц согласно уравнению Эйнштейна;

г) потенциальная энергия межмолекулярных взаимодействий всех частиц.

6. В какой системе величина внутренней энергии будет наибольшей?

- а) 1 моль жидкой воды; г) 1 моль водяного пара при 180 °С;
б) 1 моль льда при 0 °С; д) 1 моль водяного пара при 120 °С.
в) 1 моль льда –120 °С;

7. Состояние системы, при котором всякое б/м воздействие вызывает конечное изменение состояния системы, называется:

- а) устойчивым равновесием; в) неравновесным состоянием;
б) метастабильным равновесием; г) стационарным состоянием.

8. Состояние системы, при котором всякое б/м воздействие вызывает только б/м изменение состояния, а некоторые малые воздействия — конечные изменения состояния системы, которые не исчезают после устранения этих воздействий, называется:

- а) устойчивым равновесием; в) неравновесным состоянием;
б) метастабильным равновесием; г) стационарным состоянием.

9. Характеристическими называются функции, знак изменения которых позволяет судить:

- а) о направлении самопроизвольного процесса;
- б) о глубине протекания процесса;
- в) о тепловом эффекте процесса.

10. Какие из перечисленных процессов являются экзотермическими?

- а) переход атомов в возбужденное состояние;
- б) образование молекул из атомов;
- в) диссоциация молекул на атомы;
- г) переход атомов из возбужденного состояния в основное.

11. Какие из перечисленных процессов являются эндотермическими?

- а) плавление;
- б) парообразование;
- в) конденсация;
- г) кристаллизация.

12. Укажите математические выражения первого закона (начала) термодинамики:

- а) $\delta Q = dU + \delta A$;
- б) $dQ = \delta U + dA$;
- в) $\delta Q = dH + pdV$;
- г) $\delta Q = dH + \delta A$;
- д) $\delta Q = dU + pdV$.

13. Соотнесите процесс и математическое выражение первого закона ТД для данного процесса:

- а) изобарный процесс;
- б) изохорный процесс;
- в) изотермический процесс;
- г) адиабатический процесс;
- 1) $\delta Q = dU + \delta A$;
- 2) $\delta Q = dU$;
- 3) $\delta A = -dU$;
- 4) $\delta Q = dH$;
- 5) $Q = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$.

14. Функция состояния энтальпия была введена для описания процессов:

- а) изохорных;
- б) изобарных;
- в) изотермических;
- г) адиабатических.

15. Формула, связывающая внутреннюю энергию и энтальпию системы, имеет вид:

- а) $U = H + pV$;
- б) $H = U - pV$;
- в) $H = U + pV$;
- г) $H = U + p\Delta V$.

16. Для расчета какой из следующих величин нужно знать теплоту и работу термодинамического процесса?

- а) U ;
- б) ΔU ;
- в) H ;
- г) ΔH .

17. Теплота какого из процессов с участием идеального газа равна работе этого процесса?

- а) изобарного; в) изотермического;
б) изохорного; г) адиабатического.

18. Работа какого из нижеуказанных процессов с участием идеального газа равна нулю?

- а) изобарного; в) изотермического;
б) изохорного; г) адиабатического.

19. Работа какого из процессов в идеальном газе совершается за счет уменьшения внутренней энергии?

- а) изобарного; в) изотермического;
б) изохорного; г) адиабатического.

20. Стандартная энтальпия (теплота) образования каких веществ равна нулю?

- а) $N_{2(г)}$; б) $CO_{2(г)}$; в) $Br_{2(ж)}$; г) $S_{(ж)}$.

21. Стандартная энтальпия (теплота) сгорания каких веществ равна нулю?

- а) $H_2O_{(ж)}$; б) $CO_{(г)}$; в) $HBr_{(г)}$; г) $SiO_{2(кр)}$.

22. При теплоте образования этилена $C_2H_{4(г)} = 52,28$, водяного пара $H_2O_{(г)} = -241,8$ и газообразного этанола $C_2H_5OH_{(г)} = -234,3$ кДж/моль тепловой эффект реакции $C_2H_{4(г)} + H_2O_{(г)} = C_2H_5OH_{(г)}$ составляет:

- а) $-45,78$ кДж/моль; б) $-3665,94$ кДж/моль; в) $45,50$ кДж/моль.

23. При ΔH^0 образования для $\Delta Fe_2O_{3(г)} = -821,3$ кДж/моль, для $CO_{(г)} = -110,5$ кДж/моль, для $CO_{2(г)} = -393,5$ кДж/моль, тепловой эффект реакции $Fe_2O_3 + 3CO_{(г)} = 2Fe_{(г)} + 3CO_{2(г)} + \Delta H^0$, при стандартных условиях равен:

- а) $-248,7$ кДж/моль; б) $538,3$ кДж/моль; в) $-27,7$ кДж/моль.

24. Стандартные энтальпии сгорания веществ в кислороде (кДж/моль) при температуре 298 К равны:

C_2H_4	C(тв, графит)	$H_2(г)$
-1411 кДж/моль	-393 кДж/моль	-286 кДж/моль

Вычислите стандартную энтальпию образования (кДж/моль) этилена C_2H_4 из простых веществ:

- а) 53; б) -53 ; в) 105; г) -105 .

**Тема «Тепловые эффекты химических реакций.
Уравнение Кирхгофа»**

1. Тепловой эффект химической реакции зависит:

- а) от температуры;
- б) начального и конечного состояния системы, т.е. от природы реагирующих веществ и продуктов реакции;
- в) количества исходных веществ и продуктов реакции;
- г) от агрегатного состояния исходных веществ и продуктов реакции;
- д) от способа превращения исходных веществ в продукты реакции.

2. Укажите *неправильные* утверждения:

- а) изохорный тепловой эффект реакции всегда равен ее изобарному тепловому эффекту;
- б) изохорный тепловой эффект реакции всегда больше её изобарного теплового эффекта;
- в) изохорный тепловой эффект реакции всегда меньше её изобарного теплового эффекта;
- г) разница между изохорным и изобарным тепловыми эффектами зависит от числа молей газообразных исходных веществ и продуктов реакции.

3. Укажите *верные* утверждения:

- а) если в реакции имеет место уменьшение объема, то $Q_p < Q_V (\Delta H < \Delta U)$;
- б) если в реакции имеет место увеличение объема, то $Q_p > Q_V (\Delta H > \Delta U)$;
- в) если число молей газообразных веществ не изменяется в процессе реакции, то $Q_V = Q_p$, т. е. $\Delta H = \Delta U$;
- г) разность между изохорным и изобарным тепловыми эффектами составляет работа расширения: $Q_p - Q_V = p\Delta V = \Delta nRT$.

4. Разность тепловых эффектов при постоянном давлении и при постоянном объеме при одной и той же температуре T для реакции $\text{SnO}_{2(\text{тв})} + 2\text{C}_{(\text{тв})} = \text{Sn}_{(\text{тв})} + 2\text{CO}_{(\text{г})}$ равна nRT , где R — универсальная газовая постоянная. Укажите число n :

- а) 2; б) 3; в) 4; г) 6.

5. Каждому элементу левого столбца выберите соответствующий элемент правого столбца:

- | | |
|--|--|
| а) $C = \delta Q/dT$; | 1) изобарная теплоемкость; |
| б) $C = (\partial U/\partial T)_V$; | 2) истинная теплоемкость; |
| в) $C = (\partial H/\partial T)_p$; | 3) средняя теплоемкость; |
| г) $C = Q/\Delta T$; | 4) изохорная теплоемкость; |
| д) $\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2$; | 5) зависимость теплоемкости индивидуального вещества от температуры; |
| е) $C_p = a + bT + cT^2$; | 6) зависимость изменения теплоемкости реакции от температуры. |

6. Выражения, справедливые для изохорной теплоемкости C_V одного моля идеального газа:

а) $(\partial H/\partial T)_p$; **б)** $(\partial U/\partial T)_V$; **в)** $(\partial A/\partial T)_V$; **г)** $C_p - R$; **д)** $\Delta U + A$.

7. Термохимическое уравнение Кирхгофа может выражать зависимость:

а) энтальпии вещества от температуры при постоянном давлении;

б) теплоемкости вещества от температуры при постоянном давлении;

в) энтальпии вещества от давления при постоянной температуре;

г) изменения энтальпии процесса от температуры при постоянном давлении;

д) изменения энтальпии процесса от давления при постоянной температуре.

8. Установите соответствие между математическим выражением и его описанием:

а) $(d\Delta U/dT)_V = \Delta C_V$;

б) $(d\Delta H/dT)_p = \Delta C_p$;

в) $\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + \Delta C_p(T - 298)$;

г) $\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + \Delta a(T - 298) + 1/2\Delta b(T^2 - 298^2) + 1/3\Delta c(T^3 - 298^3)$;

д) $\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + \Delta C_V(T - 298)$.

1) температурная зависимость изобарного теплового эффекта в дифференциальной форме;

2) температурная зависимость изобарного теплового эффекта в интегральной форме (теплоемкость не зависит от температуры);

3) температурная зависимость изохорного теплового эффекта в дифференциальной форме;

4) температурная зависимость изобарного теплового эффекта в интегральной форме (теплоемкость зависит от температуры);

5) температурная зависимость изохорного теплового эффекта в интегральной форме (теплоемкость не зависит от температуры).

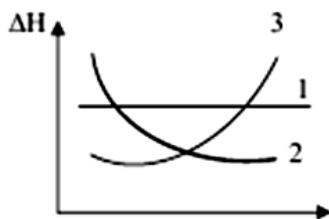
9. Уравнение Кирхгофа показывает, что:

а) зависимость теплового эффекта реакции от температуры определяется изменением теплоемкости системы в результате протекания реакции;

б) если теплоемкость продуктов реакции больше теплоемкости исходных веществ ($\Delta C_p > 0$), то повышение температуры делает реакцию более эндотермической (менее экзотермической);

в) если теплоемкость продуктов реакции меньше теплоемкости исходных веществ ($\Delta C_p < 0$), то повышение температуры делает реакцию менее эндотермической (более экзотермической).

10. Установите соответствие. Каждому элементу левого столбца выберите соответствующий элемент правого столбца.



- 1) $\Delta C_p > 0$
 2) $\Delta C_p = 0$
 3) $\Delta C_p < 0$
 4) $\Delta C_p = d\Delta H/dT$

11. Для какой из нижеприведенных реакций записано следующее уравнение Кирхгофа: $d\Delta H/dT = C_p(D) + 2C_p(E) - 2C_p(A) - 3C_p(B)$?

- а) $A + B \rightarrow D + E$; в) $D + 2E \rightarrow 2A + 3B$;
 б) $2A + 3B \rightarrow D + 2E$; г) $D + E_2 \rightarrow A_2 + 3B$.

12. Средние изобарные теплоемкости веществ в интервале 300–700 К равны:

Вещество	$SO_{2(г)}$	$SO_{3(г)}$	$O_{2(г)}$
C_p , Дж/(моль·К)	46	63	31

По приведенным табличным данным вычислите величину изменения стандартного теплового эффекта (Дж/моль) реакции $2SO_{2(г)} + O_{2(г)} = 2SO_{3(г)}$, протекающей при температуре 700 К, по сравнению со стандартным тепловым эффектом этой реакции при 300 К. Теплоемкости реагентов и продуктов считайте постоянными.

- а) 1200; б) –1200; в) 800; г) 1530; д) –1530.

13. Сколько теплоты выделится при сгорании теллура массой 1,92 г, если энтальпия образования оксида теллура (IV) составляет –322 кДж/моль?

- а) 38,64 кДж; б) –38,64 кДж; в) 3,864 кДж; г) –3,864 кДж.

14. Сколько теплоты выделится при сгорании серы массой 240 г, если известно, что изменение энтальпии реакции образования оксида серы (IV) из кислорода и серы равно –297 кДж/моль?

- а) 2227,5 кДж; б) –2227,5 кДж; в) 27,5 кДж; г) 27,5 кДж.

15. При обжиге некоторого количества сульфида меди (I) выделилось 265 кДж теплоты. Рассчитайте массу образовавшегося при этом оксида серы (IV). Теплоты образования Cu_2S , CuO и SO_2 соответственно равны: 79, 156, 297 кДж/моль.

- а) 3,2 г; б) 16 г; в) 64 г; г) 32 г; д) 6,4 г.

16. Теплоты образования CO_2 , $H_2O_{(ж)}$, $C_6H_{12}O_6_{(тв)}$ соответственно равны 393,5; 286,0; 1274 кДж/моль. Определите тепловой эффект фотосинтеза: $6CO_2 + 6H_2O_{(ж)} = C_6H_{12}O_6_{(тв)} + 6O_{2(г)}$:

- а) $Q = -2904,10$ кДж; в) $Q = -290,41$ кДж; д) $Q = +2904,10$ кДж.
 б) $Q = -2803$ кДж; г) $Q = -280,3$ кДж;

17. Интегральная теплота растворения — это энтальпия растворения:

- а) 1 моль вещества в некотором количестве растворителя;
- б) 1 моль вещества в количестве растворителя, достаточном для полной сольватации;
- в) 1 моль вещества в таком количестве растворителя, при увеличении которого тепловой эффект изменяется на строго определенное значение;
- г) вещества в 1 моль растворителя.

18. Теплота гидратообразования — это теплота, которая:

- а) выделяется при присоединении к 1 моль твердой безводной соли кристаллизационной воды до образования устойчивого кристаллогидрата;
- б) выделяется или поглощается при присоединении к 1 моль твердой безводной соли кристаллизационной воды до образования устойчивого кристаллогидрата;
- в) поглощается при присоединении к 1 г твердой безводной соли 1 моль кристаллизационной воды до образования устойчивого кристаллогидрата.

ЗАДАЧИ

1. На титрование 10 мл раствора соляной кислоты пошло 12,25 мл 0,1000 М раствора гидроксида калия. Рассчитать молярную концентрацию кислоты и массу HCl, содержащуюся в 1 л титруемого раствора кислоты.

Ответ: 0,1225 моль/л; 4,47 г.

2. При образовании оксида углерода (IV) из углерода и кислорода при $V = const$ и температуре $T = 298$ К тепловой эффект $Q_v = -393,5$ кДж/моль. Определить тепловой эффект реакции $C(\text{графит}) + O_2(\text{г}) = CO_2(\text{г})$ при $p = const$ и той же температуре.

Ответ: $Q_p = Q_v$.

3. При образовании оксида углерода (IV) из оксида углерода (II) и кислорода при постоянном давлении и температуре $T = 298$ К тепловой эффект реакции равен -283 кДж/моль. Определить изохорный тепловой эффект реакции при этой же температуре.

Ответ: $Q_v = -271,8$ кДж/моль.

4. При образовании жидкой воды из кислорода и водорода при постоянном объеме и температуре $T = 298$ К тепловой эффект равен $-285,8$ кДж/моль. Определить изобарный тепловой эффект при той же температуре.

5. Найти тепловой эффект реакции $2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2$ при $T = 400 \text{ K}$ (все участники реакции в газообразном состоянии). Значения стандартных энтальпий образования, теплоемкостей при постоянном давлении C_p и значения коэффициентов уравнения $C_p = a + bT + cT^2$ для всех участников реакции равны:

Участники реакции	N_2	H_2O	NH_3	O_2
$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	0	-241,88	-45,94	0
C_p , Дж/(моль·К)	29,12	33,57	35,65	29,37
a , Дж/(моль·К)	27,88	30,00	29,80	31,46
$b \cdot 10^3$, Дж/(моль·К)	4,27	10,71	25,48	3,31
$c \cdot 10^6$, Дж/(моль·К)	—	—	—	—

Ответ: 1266,65 кДж/моль.

6. Энтальпия сгорания CO в CO_2 и H_2 в H_2O при стандартных условиях соответственно равны -283 кДж/моль и $-241,8$ кДж/моль. Определить тепловой эффект реакции (ΔH_r^0) $\text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$ при тех же условиях.

Ответ: $-41,2$ кДж/моль.

7. Стандартная энтальпия реакции $\text{CH}_4(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г}) = 2\text{CO}(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г})$, протекающей в газовой фазе при 900 K , равна 260119 Дж. Теплоемкость реагентов (в Дж/моль·К):

	800 К	1000 К
CH_4	63,18	72,00
CO_2	40,21	42,77
CO	29,81	30,36
H_2	28,96	29,15

Найти тепловой эффект рассматриваемой реакции ΔH_{800}^0 приняв, что средняя теплоемкость в интервале $800\text{--}1000 \text{ K}$ равна:

$$\Delta \bar{C}_{p(900)}^0 = 1/2 (\Delta C_{p(800)}^0 + \Delta C_{p(1000)}^0).$$

Результат расчета сравнить с литературной величиной $\Delta H = 259491$ Дж.

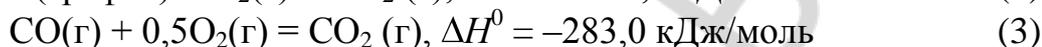
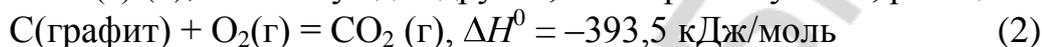
Ответ: $259,2$ кДж.

8. Найти тепловой эффект реакции гидрирования бензола, протекающей в газовой фазе при 1000 K : $\text{C}_6\text{H}_6(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) = \text{C}_6\text{H}_{12}(\text{г})$. Значения стандартных энтальпий образования, теплоемкостей при постоянном давлении C_p и значения коэффициентов уравнения $C_p = a + bT + cT^2$ для всех участников реакции равны:

Участники реакции	C ₆ H ₆	H ₂	C ₆ H ₁₂
$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	82,89	0	-123,08
C_p , Дж/(моль·К)	81,67	28,83	106,27
a , Дж/(моль·К)	-33,90	29,08	-67,66
$b \cdot 10^3$, Дж/(моль·К)	471,87	-0,84	679,45
$c \cdot 10^6$, Дж/(моль·К)	-298,34	2,01	-380,76

Ответ: -224,4 кДж/моль.

9. Определить тепловой эффект ΔH_c^0 трудно осуществимой реакции сгорания углерода с образованием оксида углерода (II): C(графит) + 0,5 O₂(г) = CO(г) (1), используя две другие, легко реализуемые, реакции:



Ответ: -110,5 кДж/моль.

10. Стандартная энтальпия образования воды в виде жидкости равна -285,8 кДж/моль, а в виде пара равна -241,8 кДж/моль. Определить энтальпию парообразования воды.

Ответ: 44 кДж/моль.

11. Растворение 1 моль Na₂SO₄·10H₂O идет с поглощением 78,7 кДж теплоты, а его дегидратация — с поглощением 81,6 кДж теплоты. Рассчитайте тепловой эффект (кДж/моль) растворения безводной соли.

Ответ: -2,9 (кДж/моль)

12. Растворение 1 моль безводной соли идет с выделением 25 кДж теплоты, а растворение 1 моль кристаллогидрата — с поглощением 67 кДж теплоты. Рассчитайте тепловой эффект (кДж/моль) реакции гидратации безводной соды.

Ответ: -92 (кДж/моль)

ГЛАВА 2

ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ТРЕТИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Второй закон термодинамики. Энтропийная формулировка второго закона термодинамики. Энтропия — функция состояния системы. Изменение энтропии в изолированных системах. Изменение энтропии при изотермических процессах и изменении температуры. Статистический характер второго закона термодинамики. Энтропия и ее связь с термодинамической вероятностью состояния системы. Формула Больцмана.

Третий закон термодинамики. Абсолютная энтропия. Стандартная энтропия.

Первый закон термодинамики устанавливает эквивалентность разных форм энергии, соотношение между изменением внутренней энергии, количеством подведенной или отведенной теплоты и совершаемой системой (или над системой) работой, а также постоянство энергии в изолированной системе (при превращении одной формы энергии в другую полная энергия системы не изменяется). Однако первый закон термодинамики не отражает возможность и вероятность самопроизвольного протекания того или иного термодинамического процесса, связанного с превращением энергии или ее перераспределением.

Второй закон термодинамики дает возможность определить, какой из процессов будет протекать самопроизвольно, какое количество работы может быть при этом получено, каков предел самопроизвольного течения процесса (т. е. состояние равновесия). Далее, второй закон термодинамики дает возможность определить, какими должны быть условия, чтобы нужный процесс протекал в необходимом направлении и в требуемой степени, что особенно важно для решения различных задач прикладного характера. Второй закон термодинамики так же, как и первый, является постулатом: его справедливость доказывается человеческим опытом. Второй закон термодинамики имеет ограниченную область применения: он применим лишь к макроскопическим системам, т. е. к системам из огромного числа структурных единиц (атомов, молекул, ионов и т. д.).

2.1 ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Второй закон термодинамики дает возможность разделить все допускаемые первым законом процессы в зависимости от местонахождения их причины на самопроизвольно и несамопроизвольно протекающие в данных условиях.

Самопроизвольный процесс — процесс, который может протекать без затраты энергии извне (причина — в самой системе), причем в результате

может быть получена работа в количестве, пропорциональном произошедшему изменению состояния системы. Самопроизвольный процесс протекает только в одном направлении, а именно в сторону термодинамического равновесия, т. е. является необратимым.

В окружающей нас природе постоянно наблюдается самопроизвольное, одностороннее протекание естественных процессов. Так, теплота всегда переходит от более нагретого тела к менее нагретому, газы всегда стремятся расшириться и т. д. Все эти процессы протекают самопроизвольно до тех пор, пока не установится соответствующее равновесие в системе. Экспериментально доказано, что самопроизвольного протекания этих процессов в обратном направлении не происходит, они необратимы.

Существует два термодинамических метода рассмотрения вопросов о возможности и направлении самопроизвольного протекания процессов.

Первый метод основан на том, что не только величина работы, но и величины различных форм энергии или перехода ее могут рассматриваться как произведение двух величин — обобщённой силы (давление газа, температура тела, потенциал электрического заряда и т. д.) и обобщённой координаты (объем, количество электричества и т. д.). Возможность, направление и предел самопроизвольного протекания процессов перехода энергии или вещества от одной части системы к другой зависят только от соотношения обобщённых сил. Каждый раз, когда две системы или отдельные части одной системы с различными значениями обобщённых сил вступают во взаимодействие, происходит выравнивание обобщённых сил за счет изменения соответствующих обобщённых координат (например, давление выравнивается за счет изменения объема).

Теплота может переходить самопроизвольно только от тела, обладающего более высокой температурой, к телу с более низкой температурой. Причем температура первого из них будет при этом понижаться, а второго — повышаться; этот процесс может происходить лишь до того состояния, когда температуры обоих тел станут равными.

При соединении проводником двух тел, несущих электрические заряды, электричество будет переходить от тела, обладающего более высоким электрическим потенциалом, к телу с более низким потенциалом. При этом потенциалы обоих тел будут выравниваться, и процесс может происходить самопроизвольно только до полного равенства потенциалов обоих тел.

Хорошо известным примером самопроизвольно протекающих процессов может служить также взаимное смешение газов. Так, если два газа находятся в резервуаре при одинаковом давлении, будучи разделенными между собой перегородкой, то после удаления последней они начинают взаимно смешиваться в результате диффузии. Процесс этот совершается самопроизвольно до тех пор, пока парциальное давление каждого газа не станет одинаковым по всему объему резервуара.

Таким образом, для каждого из таких процессов существует некоторый критерий, определяющий направление возможного самопроизвольного перехода и его предел (т. е. состояние равновесия). Для перехода теплоты таким критерием является температура, для перехода электричества — потенциал заряда и т. д. Все они являются интенсивными переменными. Соответствующие критерии существуют и для других процессов, протекающих между различными частями системы. Существует также интенсивная переменная, особенно ценная для химии, которая определяет направление и предел самопроизвольного перехода данного компонента из одной фазы в другую при различных превращениях. Эта переменная называется химическим потенциалом μ данного компонента и, будучи умноженной на изменение его количества (обобщённая координата), даёт изменение соответствующего вида энергии. Именно эта переменная (химический потенциал) играет роль в последнем примере (смешение газов), где она характеризуется парциальным давлением компонентов газовой смеси.

Таким образом, первый из указанных методов может быть выражен следующим положением, устанавливаемым вторым законом термодинамики: *«Самопроизвольное протекание процессов взаимодействия между различными частями системы возможно только в направлении выравнивания обобщённой силы (температуры, давления, электрического потенциала, химического потенциала и др.) для всех частей системы; достижение одинакового значения этой обобщённой силы является пределом самопроизвольного течения процесса и, следовательно, условием равновесия».*

Второй метод является более общим. Он выражается следующим положением, тоже вытекающим из второго закона термодинамики: *«Для любой термодинамической системы при данных условиях ее существования, имеется некоторый общий критерий, которым характеризуется возможность, направление и предел самопроизвольного протекания процессов».* Для других условий существуют другие подобные критерии.

Для изолированных систем (запас внутренней энергии которых и объём постоянны) таким критерием служит новая функция состояния системы, получившая название энтропии S . Размерность энтропии — энергия/температура = Дж/К, в справочных изданиях приводятся молярные величины [Дж/(К·моль)].

Для неизоллированных систем, находящихся при других условиях (V и $S = const$, p и $S = const$, V и $T = const$, p и $T = const$), существуют другие термодинамические параметры (соответственно, внутренняя энергия U , энтальпия H , энергия Гельмгольца F , энергия Гиббса G), характеризующие возможность, направление и предел самопроизвольного протекания процессов.

Второй закон термодинамики устанавливает, что: *«В изолированных системах самопроизвольно могут совершаться только такие процессы,*

при которых энтропия системы возрастает, и процесс может идти самопроизвольно до такого состояния, при котором энтропия достигает максимального для данных условий значения».

Несамопроизвольный процесс — процесс, для протекания которого требуется затрата энергии извне (причина — в окружающей среде) в количестве, пропорциональном производимому изменению состояния системы. В результате несамопроизвольного процесса система удаляется от состояния равновесия.

Например, в результате работы холодильных установок можно осуществлять передачу теплоты от тела с более низкой температурой к телу с более высокой температурой; это приведет к тому, что их температуры станут различаться еще больше.

То же относится и к химическим процессам. Взаимодействие водорода с кислородом с образованием воды может происходить самопроизвольно, и осуществление этой реакции дает возможность получать соответствующее количество работы. Но затрачивая работу, можно осуществить и обратную реакцию — разложение воды на водород и кислород, например, путем электролиза.

В качестве основной формулировки второго закона термодинамики можно принять постулат Клаузиуса (1850): *«Теплота не может самопроизвольно переходить от менее нагретого тела к более нагретому».*

Эта формулировка второго закона термодинамики отражает эмпирическое наблюдение того факта, что все системы самопроизвольно меняются таким образом, что уменьшается их способность к изменению, т. е. они стремятся к состоянию равновесия. Действительно, самопроизвольный переход тепла возможен только от горячего тела к холодному, и этот процесс идет в этом направлении до тех пор, пока не наступит состояние равновесия, при котором температуры обоих тел сравниваются.

Для количественного описания такого стремления систем к состоянию равновесия и была введена новая функция состояния системы — энтропия. Энтропию можно определить с помощью двух эквивалентных подходов — статистического и термодинамического.

2.2 СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТРОПИИ

Понятие об энтропии, представляющее большую трудность для изучающего в плане обычной (термодинамической) трактовки второго закона термодинамики, более ясно при его статистическом толковании; истинный смысл второго закона раскрывается именно в его статистических формулировках.

Статистическая природа второго закона термодинамики была установлена Л. Больцманом в конце XIX века (1896 г.).

Второй закон термодинамики имеет отличия в применимости по сравнению с первым законом: он носит статистический характер, т. е. применим только к тем системам, к которым применимы законы статистики — к системам, состоящим из большого числа частиц. В статистической физике показано, что нижний предел для числа частиц в термодинамической системе — порядка 10^{18} .

Представим, что два различных газа находятся в двух сосудах, соединенных переходом с вентиляем (рис. 2.1).

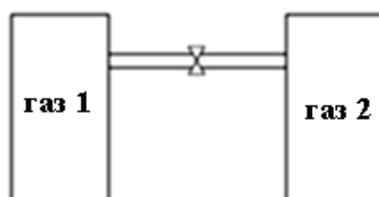


Рис. 2.1. Иллюстрация 2-го закона термодинамики

Если этот вентиль открыть, то газы немедленно начнут перемешиваться посредством диффузии, которая является типичным необратимым процессом. Этот процесс идет самопроизвольно и сопровождается возрастанием энтропии системы.

При этом процессе происходит в то же время переход системы из состояния менее вероятного (когда молекулы одного вида сгруппированы в одной части объема, а молекулы другого вида — в другой части объема) в более вероятное (когда молекулы каждого данного вида равномерно распределены по всему объему системы). Очевидно, что обратный процесс, при котором в одной части объема сгруппировались бы все молекулы одного вида, а в другой части — другого вида, является настолько маловероятным, что практически он может считаться невозможным. Следовательно, можно сделать вывод о том, что в системах, состоящих из большого числа частиц, как правило, самопроизвольно могут протекать процессы перехода от менее вероятного к более вероятному состоянию. Количественно вероятность состояния системы можно выражать термодинамической вероятностью. Что такое термодинамическая вероятность?

Введем сначала определения микросостояния и макросостояния системы.

Макросостояние системы — это состояние всей системы в целом, характеризуемое определенными термодинамическими параметрами — давлением, температурой, объемом. Природа этих параметров носит статистический характер, так как они представляют собой усредненные величины, получающиеся в результате движения огромного числа молекул. Как известно, температура газа определяется средней кинетической энергией движения всех его молекул; давление газа обусловлено средним значением импульсов молекул, воздействующих на стенки сосуда, в котором он находится.

Для описания свойств термодинамической системы в целом, состоящей из большого количества молекул, недостаточно применять только законы механики, описывающие микроявления, а требуется в сочетании с этими законами также применять законы теории вероятности, устанавливающие общие статистические закономерности.

Такой подход к изучению состояния термодинамической системы позволяет определить меру вероятности определенного состояния системы.

В термодинамической системе при самопроизвольном переходе теплоты от более нагретого тела к менее нагретому наиболее вероятным состоянием системы является состояние, при котором температуры во всех частях системы одинаковы. Такое состояние макросистемы обеспечивается большим числом микросостояний. Микросостояние системы определяется координатами и скоростью каждой конкретной частицы (молекулы, атома, иона). В результате хаотического движения молекул и непрерывных их столкновений имеет место непрерывная смена микросостояний, и, если они эквивалентны, с точки зрения реализации определенного макросостояния, то это макросостояние останется неизменным. Различие между микросостояниями обусловлено различными наборами положений молекул в пространстве при различных величинах энергии каждой конкретной молекулы. Таким образом, макросостояние системы может долго сохраняться при непрерывной смене микросостояний. Важно отметить, что микросостояния — это стационарные квантовомеханические состояния, образующие дискретный набор. Отсюда следует, что число микросостояний, которые могут в принципе реализовываться при сохранении значений глобальных термодинамических параметров состояния (p , T , V и т. д.), является ограниченным и может быть подсчитано.

Для выражения особенностей макросистемы и их изменений применяют теорию вероятности. В теории вероятности под математической вероятностью понимают отношение числа случаев, благоприятствующих данному событию к общему числу возможных случаев. Математическая вероятность всегда меньше единицы.

Под термодинамической вероятностью (W) понимают число микросостояний, с помощью которых могут быть обеспечены термодинамические параметры данного макросостояния системы. Другими словами, термодинамическая вероятность представляет собой число микросостояний, отвечающее данному запасу внутренней энергии при заданном объеме системы.

Каждое микросостояние определяется энергией движения частиц и их взаимным расположением, в зависимости от чего одно состояние может быть весьма вероятным, а другое — совершенно невероятным.

В отличие от математической вероятности термодинамическая вероятность выражается целым числом и тем большим, чем большее количество молекул принято в расчет.

Каждое новое макросостояние изолированной системы при протекании в ней самопроизвольных необратимых процессов имеет большее количество микросостояний, чем их имелось в предыдущем макросостоянии. Поэтому термодинамическая вероятность состояния системы в этом случае растет. Система приближается к наиболее вероятному ее состоянию.

Так как при протекании в изолированной системе самопроизвольных необратимых процессов увеличивается энтропия системы, то, по-видимому, энтропия и термодинамическая вероятность являются взаимосвязанными величинами.

Статистическое толкование этого положения, т. е. по существу статистическое обоснование второго закона термодинамики, и было предложено Больцманом. Он пришел к выводу, что математически изменение энтропии системы при осуществлении в ней необратимых процессов можно выразить через термодинамическую вероятность состояния системы. Л. Больцман предположил существование функциональной зависимости между S и W :

$$S = f(W).$$

Так, если рассмотреть две части системы А и В в состоянии равновесия, то энтропия системы выразится суммой:

$$S = S_A + S_B, \quad (2.1)$$

а термодинамическая вероятность осуществления результирующего состояния равна произведению термодинамических вероятностей для отдельных частей

$$W = W_A \cdot W_B. \quad (2.2)$$

В соответствии с этим имеем:

$$S(W_A W_B) = S(W_A) + S(W_B). \quad (2.3)$$

Это известное функциональное уравнение; ему удовлетворяет логарифмическая функция. Таким образом, мы приходим к известной формуле:

$$S = k \ln W. \quad (2.4)$$

Полученное соотношение является уравнением Больцмана. Из уравнения следует, что энтропия системы пропорциональна логарифму термодинамической вероятности состояния системы. В нем k — коэффициент пропорциональности — постоянная Больцмана, представляющая отношение универсальной газовой постоянной к числу молекул в 1 моль газа, т. е. она оказывается равной газовой постоянной, отнесенной к одной молекуле:

$$k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К},$$

где $R = 8,314 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ — универсальная газовая постоянная; $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ — постоянная Авогадро.

Изменение же энтропии в процессе определяется изменением термодинамической вероятности:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \cdot \ln(W_2/W_1). \quad (2.5)$$

Таким образом, согласно уравнению Больцмана энтропия является мерой вероятности термодинамического состояния системы.

Следовательно, возрастание энтропии в изолированной системе при необратимых процессах показывает лишь наиболее вероятное направление процесса. Как бы ни была мала вероятность какого-либо процесса, он когда-нибудь может произойти, если явление наблюдается достаточно долго. Иначе говоря, уменьшение энтропии не невозможно, а лишь крайне маловероятно. Тем самым необратимость, а поэтому и утверждение о невозможности самопроизвольного уменьшения энтропии в изолированных системах, лишается своего абсолютного значения, и второй закон термодинамики раскрывается перед нами как закон вероятности. Этим он отличается от первого закона, являющегося абсолютным, и, следовательно, справедлива еще одна формулировка, данная Больцманом: *«Природа стремится от состояний менее вероятных к состояниям более вероятным»*.

Другими словами, система стремится самопроизвольно перейти в состояние с максимальной термодинамической вероятностью.

Для оценки множества микросостояний реальной системы применим формулу Больцмана к воде.

Абсолютная энтропия (S^0) воды, относящаяся к стандартным условиям ($T = 298\text{K}$, $p = 1$ атм, $n = 1$ моль), составляет:

$$S^0(\text{H}_2\text{O})_{\text{ж}} = 70 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K};$$

$$S^0(\text{H}_2\text{O})_{\text{г}} = 180 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}.$$

Отсюда число микросостояний в расчёте на 1 моль частиц:

$$W_{\text{ж}} = e^{S^0/R} = 4,6 \cdot 10^3,$$

$$W_{\text{г}} = e^{S^0/R} = 2,6 \cdot 10^9.$$

Получается, что на $6 \cdot 10^{23}$ молекул жидкой воды при 25°C имеется около 5000 равновероятных микросостояний, а в газообразном состоянии число микросостояний почти на 6 порядков выше.

Эта взаимосвязь между энтропией и термодинамической вероятностью состояния системы и отражает статистическую природу второго закона термодинамики.

2.3 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТРОПИИ

Термодинамическое определение энтропии было обосновано в середине XIX века Р. Клаузиусом, который показал, что между изменением энтропии в каком-либо процессе и теплотой этого процесса существует определенная связь.

Рассмотрим обратимое изотермическое расширение одного моля идеального газа от начального объема V_1 до конечного объема V_2 . Мысленно разделим объем газа на X ячеек, из которых каждая занимает объем « a » и может вмещать только одну молекулу газа. Термодинамическая вероятность будет определяться равенством $W = X^N$, где N — число Авогадро. Тогда $W_1 = (V_1/a)^N$ и $W_2 = (V_2/a)^N$. Ранее было показано, что изменение энтропии в каком-либо процессе определяется соотношением:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln W_2 - k \ln W_1 = k \ln(W_2/W_1). \quad (2.6)$$

Подставляя в уравнение (2.6) $(V_2/a)^N$ и $(V_1/a)^N$ вместо W_2 и W_1 соответственно, получим:

$$\begin{aligned} \Delta S &= k \ln(V_2/a)^N - k \ln(V_1/a)^N = kN(\ln V_2/V_1) = R \ln(V_2/V_1) \\ \Delta S &= R \ln(V_2/V_1). \end{aligned} \quad (2.7)$$

Известно, что поглощенная при обратимом изотермическом расширении одного моля идеального газа теплота равна:

$$Q = RT \ln(V_2/V_1), \quad (2.8)$$

или

$$Q/T = R \ln(V_2/V_1). \quad (2.9)$$

Из уравнений (2.7) и (2.9) приходим к важному результату:

$$\Delta S = Q_{\text{обр.}}/T, \quad (2.10)$$

т. е. в обратимых изотермических процессах изменение энтропии равняется тепловому эффекту процесса, деленному на абсолютную температуру системы, т. е. температуру, при которой этот процесс проводился. Стоящее в правой части равенства отношение теплоты к температуре, при которой система эту теплоту получает, называется *приведенной теплотой*. Равенство (2.10) относится к изменению энтропии, не определяя полностью саму энтропию. Эта формула применима только для изотермических процессов ($T = \text{const}$).

Для обратимого перехода бесконечно малого количества теплоты предыдущее выражение можно записать в следующем виде:

$$dS = \delta Q_{\text{обр.}}/T \text{ (равенство Клаузиуса)}, \quad (2.11)$$

где dS — полный дифференциал, δQ — неполный дифференциал, который, однако, при делении на температуру системы T становится полным; в этом случае абсолютная температура является интегрирующим делителем, т. е. величиной, от деления на которую неполный дифференциал приобретает свойства полного; $\delta Q/T$ — элементарная приведенная теплота.

Это определение энтропии позволяет представить элементарную теплоту в такой же форме, как и различные виды работы:

$$\delta Q_{\text{обр.}} = T dS, \quad (2.12)$$

где температура играет роль обобщенной силы, а энтропия — обобщенной (тепловой) координаты.

Из (2.11) следует, что если система в обратимом изотермическом процессе переходит из состояния 1 в состояние 2, то приращение энтропии системы будет равно:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \delta Q_{\text{обр.}} / T, \quad (\text{равенство Клаузиуса}) \quad (2.13)$$

Выражение $dS = \delta Q_{\text{обр.}}/T$ — это дифференциальная форма, а уравнение (2.13) — интегральная форма записи второго закона термодинамики для обратимых процессов: интеграл по любому обратимому пути, соединяющему начальное и конечное состояния, имеет одинаковую величину, равную изменению энтропии системы.

Как было показано в главе 1, обратимые процессы протекают последовательно через ряд состояний, бесконечно близких к равновесным (квазиравновесные состояния). Самопроизвольное же течение процесса всегда связано с его необратимостью.

Для более полного понимания значения энтропии важно рассмотреть ее изменение в необратимых процессах. Необратимые процессы характеризуются меньшей величиной работы, которая может быть произведена по сравнению с обратимым процессом при одном и том же изменении внутренней энергии (1.29).

Приведем сравнение обратимого и необратимого процессов при одинаковом для них начальном и одинаковом конечном состояниях. Так как внутренняя энергия и энтропия являются однозначными функциями состояния и не зависят от пути перехода, то для обоих процессов их изменения будут одинаковы:

$$\Delta U_{\text{обр.}} = \Delta U_{\text{необр.}} \quad \text{и} \quad \Delta S_{\text{обр.}} = \Delta S_{\text{необр.}}$$

Запишем выражение первого закона термодинамики для обратимых и необратимых процессов:

$$\Delta U = Q_{\text{обр.}} - A_{\text{обр.}} \quad \text{и} \quad \Delta U = Q_{\text{необр.}} - A_{\text{необр.}} \quad (2.14)$$

Для необратимого процесса в силу того, что $A_{\text{обр.}} > A_{\text{необр.}}$ при одинаковом ΔU :

$$Q_{\text{обр.}} > Q_{\text{необр.}} \quad (2.15)$$

Поскольку

$$\Delta S = \int_1^2 \delta Q_{\text{обр.}} / T, \quad (2.16)$$

* В пределе, например, при необратимом адиабатическом расширении газа в пустоту, теплота необратимого процесса равна нулю.

то

$$\Delta S > \int_1^2 \delta Q_{\text{необр.}} / T \quad (\text{неравенство Клаузиуса}). \quad (2.17)$$

Таким образом, если переход из состояния 1 в состояние 2 может быть проведен как обратимо, так и необратимо, то можно написать:

$$S_2 - S_1 = \Delta S_{\text{обр.}} = Q_{\text{обр.}} / T = \Delta S_{\text{обр.}} > Q_{\text{необр.}} / T, \quad (2.18)$$

т. е. изменение энтропии одинаково, независимо от того проводится процесс обратимо или необратимо, так как энтропия является функцией состояния. Неравенство здесь появляется потому, что в необратимом процессе количество теплоты поглощенной системой, меньше.

В общем виде для обратимого и необратимого процессов:

$$\Delta S \geq \int_1^2 \delta Q / T, \quad (2.19)$$

где знак «больше» относится к необратимым процессам, а знак «равно» — к обратимым.

Чтобы избежать неправильного понимания выражений (2.13) и (2.17), следует указать, что T представляет собой температуру источника, передающего количество теплоты δQ закрытой системе, причем эта температура не обязательно равна температуре системы или части системы, которая получает теплоту δQ . Действительно, если процесс необратимый (соотношение 2.17), то $T_{\text{источника}} > T_{\text{системы}}$, когда δQ положительно, потому что теплота не может самопроизвольно переходить от холодного к более горячему телу. Если же δQ отрицательно, то $T_{\text{системы}} > T_{\text{источника}}$. Когда, однако, процесс обратимый (уравнение (2.13)), то всегда должно быть $T_{\text{источника}} = T_{\text{системы}}$, потому что передача тепла между двумя телами с различными температурами является необратимым процессом. Поэтому в (2.13) можно считать T температурой источника или температурой системы, которая получает теплоту δQ .

Для бесконечно малого изменения состояния закрытой термодинамической системы:

$$dS \geq \delta Q / T. \quad (2.20)$$

Для изолированной системы, где $\delta Q = 0$, соотношение (2.20) запишется в виде:

$$dS \geq 0. \quad (2.21)$$

Уравнение (2.21) является математическим выражением второго закона термодинамики для изолированных систем. В изолированных системах, где исключены внешние воздействия, протекают только самопроизвольные необратимые процессы. Действительно, из уравнения (2.21) следует, что

процессы, происходящие в изолированной системе, должны быть самопроизвольными. Приведенное неравенство $dS > 0$ показывает, что эти самопроизвольные процессы должны приводить к увеличению энтропии изолированной системы. Равенство применимо только тогда, когда изолированная система находится в состоянии равновесия.

Возрастание энтропии в изолированной термодинамической системе происходит до тех пор, пока система не придет в равновесное состояние: при этом энтропия достигнет максимальной величины. Состояние с максимальной энтропией — это состояние, наиболее устойчивое для изолированной системы. Энтропия, таким образом, является критерием направления термодинамических процессов, протекающих в изолированной системе, а её приращение — мерой необратимости этих процессов.

Второй закон термодинамики гласит: «Энтропия изолированной системы сохраняет свое значение, когда система находится в состоянии равновесия ($dS = 0$), а при осуществлении самопроизвольных необратимых процессов только возрастает и никогда не убывает ($dS > 0$)».

Для некоторых самопроизвольных процессов легко показать, что в изолированных системах течение их сопровождается возрастанием энтропии системы.

Покажем, например, что переход теплоты от горячего тела к холодному сопровождается возрастанием энтропии.

Рассмотрим изолированную систему из двух твердых тел А и В, обладающих одинаковой теплоемкостью, но различной температурой (T_A и T_B); допустим, что $T_A = 400$ К, а $T_B = 200$ К. Приведем эти тела в соприкосновение между собой, и через некоторое время окажется, что оба тела имеют одинаковую температуру. Поскольку теплоемкости их равны, конечная температура определяется средним арифметическим начальных температур, т. е. составляет 300 К; ввиду малости изменений объема твердых тел при изменении температуры можно считать, что процесс теплообмена происходит при постоянном объеме. Расчет изменений энтропии проводится по уравнению $\Delta S = C_V \ln(T_2/T_1)$ (вывод этого уравнения рассмотрен ниже).

Для тела А изменение энтропии равно:

$$\Delta S_A = C_V \ln(300/400).$$

Для тела В изменение энтропии равно:

$$\Delta S_B = C_V \ln(300/200).$$

Поскольку энтропия — величина экстенсивная, она зависит от количества вещества в системе, т. е. обладает свойством аддитивности: энтропия системы определяется как сумма энтропий отдельных её частей, а изменение энтропии всей системы равно сумме изменений энтропии её частей. Таким образом,

$$\Delta S_{\text{системы}} = \Delta S_A + \Delta S_B = C_V \ln(3/4) + C_V \ln(3/2) = C_V \ln(9/8).$$

Поскольку $9/8$ больше единицы, а C_V — положительная величина, полная энтропия системы возросла в результате выравнивания температур. Такого рода тепловое взаимодействие между двумя объектами, находящимися при различных температурах, всегда приводит к возрастанию энтропии системы как целого.

В изолированных системах любые самопроизвольные процессы (выравнивание разностей температуры, давления или концентрации) всегда приводят к возрастанию энтропии системы. Никогда не наблюдалось, чтобы в изолированных системах эти процессы приводили к обратному результату или шли в обратном направлении.

Формулируя второй закон термодинамики как закон возрастания энтропии, важно помнить, что в этом виде он приложим только к адиабатически замкнутым (изолированным) системам. В неизолированных системах энтропия может и уменьшаться (например, в результате теплообмена с окружающей средой). Но в этом случае в окружающих телах всегда будут происходить такие изменения, что суммарная энтропия системы и окружающих тел будет возрастать.

Таким образом, вводя новую функцию состояния системы — энтропию, мы расширяем границы термодинамики. Термодинамика управляет не только количеством работы и теплоты, сопровождающим изменение состояния системы (первый закон термодинамики), но и указывает на направление самопроизвольного изменения: в изолированной системе самопроизвольные процессы происходят в направлении увеличения энтропии (второй закон термодинамики).

Необходимо еще раз подчеркнуть, что этот важный вывод относится только к изолированным системам, для которых U и V постоянны.

Для других же условий существования систем направление течения самопроизвольных процессов и предел их протекания (состояние равновесия) определяются изменением не энтропии, а других термодинамических функций — термодинамических потенциалов.

2.4 ЭНТРОПИЯ КАК МЕРА БЕСПОРЯДКА

Энтропию можно представить также как нечто, имеющее отношение к «порядку» и «беспорядку». В определенном смысле это может быть оправдано, так как интуитивно мы представляем себе «порядок» как нечто характерное для набора материальных тел, методично расположенных по какой-либо логической системе. А там, где никакой логической системы не существует, скопление тел будет в «беспорядке». Иными словами, мы думаем об «упорядоченных» системах как о системах, имеющих очень малую возможность конфигурирования, а о «беспорядочных» системах — как об имеющих очень много возможных состояний. Собственно, это про-

сто переформулированное определение энтропии как числа микросостояний на данное макросостояние.

В рассмотренном примере (см. рис. 2.1) начальное состояние газовой системы характеризовалось некоторым порядком: молекулы одного вида были сконцентрированы в одном объеме, второго вида — в другом. После удаления перегородки этот порядок нарушился, совершился переход системы от порядка к беспорядку, от менее вероятного состояния к более вероятному или от состояния с меньшей энтропией к состоянию с большей энтропией. Отсюда следует, что энтропия является мерой неупорядоченности системы, а самопроизвольно идущие при определенных условиях процессы, связанные с уменьшением порядка в распределении частиц, характеризуются увеличением энтропии. К таким процессам относятся, например, плавление кристаллов, испарение жидкостей, расширение газов, смешение и растворение, химические реакции разложения. В обратных им процессах — кристаллизации, конденсации паров, сжатии газов, химических реакциях синтеза, где порядок расположения элементов системы возрастает, происходит уменьшение энтропии.

Можно также считать все, что находится в «порядке», расположенным так, что существует способ отличить одну часть системы от другой. Чем менее отчетливы эти отличия, тем меньше степень «порядка» и тем больше степень «беспорядка». Например, некоторый резервуар горячего газа соединен с некоторым резервуаром холодного газа. Так как средняя кинетическая энергия молекул горячего газа выше, чем молекул холодного, то в типичном случае «горячие» молекулы будут двигаться быстрее, чем «холодные». Если бы мы видели молекулы этих газов, то могли бы отличить молекулы горячего газа от молекул холодного. Но и не видя молекул это можно сделать, наблюдая за ртутным столбиком термометра.

Так как теплота самопроизвольно переходит от горячего газа к холодному, разница в средней кинетической энергии молекул, а тем самым и в температуре уменьшается, и различие между двумя газами становится все менее четким. Наконец, когда температуры обоих газов уравниются, отличить их друг от друга станет невозможным. Другими словами, когда теплота переходит в направлении, предписанном вторым законом термодинамики, беспорядок возрастает.

Таким образом, все самопроизвольные процессы влекут за собой увеличение беспорядка и повышение энтропии.

В заключении этого раздела следует отметить, что для восприятия понятия энтропии не имеет особого значения, представляем ли мы себе возрастание энтропии как возрастание термодинамической вероятности или возрастание беспорядка. Важно то, что по мере возрастания энтропии изолированной системы ее способность к изменениям уменьшается. Когда энтропия системы достигает своего максимального значения, совместимого

с ее полной энергией, система находится в состоянии термодинамического равновесия. Никакие дальнейшие самопроизвольные изменения в такой системе невозможны.

2.5 РАСЧЕТ ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТРОПИИ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССОВ

Этот раздел посвящен вычислениям изменений энтропии в различных обратимых процессах. В основе этих вычислений лежит соотношение ($dS = \delta Q/T$), которое для конечного превращения от состояния I до состояния II следует проинтегрировать:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \delta Q_{\text{обр.}} / T,$$

где S_1 и S_2 — энтропии соответственно начального и конечного состояний.

Перейдем к рассмотрению некоторых изотермических ($T = \text{const}$) процессов. При постоянной температуре протекают различные процессы так называемых фазовых превращений первого рода, сопровождающиеся поглощением или выделением тепла. Это плавление, кипение, сублимация и т. д. Обратимое проведение таких процессов требует также и сохранения постоянного давления. При плавлении твердого вещества, при испарении жидкости и при возгонке неупорядоченность в системе увеличивается и, следовательно, возрастает энтропия. Противоположные процессы (кристаллизация, конденсация) сопровождаются уменьшением энтропии.

Как же рассчитать изменение энтропии при фазовых переходах? Любой фазовый переход связан с определенным тепловым эффектом Q (теплота плавления, теплота испарения и т. д.), который назовем теплотой фазового перехода. Фазовые переходы протекают при постоянной температуре (температура плавления, температура испарения и т. д.), т. е. являются изотермическими.

Изменение энтропии в процессе обратимого превращения 1 моль льда в воду при температуре плавления.

Дифференциальное изменение энтропии dS при малых величинах теплового взаимодействия δQ составляет $\delta Q/T$:

$$dS = \delta Q_{\text{обр.}}/T.$$

При обратимом фазовом переходе температура остается постоянной, а теплота фазового перехода при постоянном давлении равна $\Delta H_{\text{ф.п.}}$, поэтому изменение энтропии вещества при фазовом переходе ($\Delta S_{\text{ф.п.}}$) равно:

$$\Delta S_{\text{ф.п.}} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \delta Q/T = 1/T \int_1^2 \delta Q_{\text{ф.п.}} = 1/T \int_1^2 d(\Delta H) = \Delta H_{\text{ф.п.}}/T_{\text{ф.п.}}, \quad (2.22)$$

где $T_{\text{ф.п.}}$ — температура фазового перехода.

Пример 1. Рассчитать изменение энтропии, соответствующее плавлению 1 моль (18 г) льда, считая, что изменением теплоемкости можно пренебречь. Табличное значение ΔH плавления льда = 5997 Дж (молярная энтальпия плавления льда).

Решение.

$$S_{(ж)} - S_{(т)} = \Delta S_{пл.} = \int dS = \int \delta Q/T = 1/T \int \delta Q = Q_{пл.}/T = \Delta H_{пл.}/T_{пл.} = 5997/273 = 21,97 \text{ Дж/К.}$$

Как и ранее, интеграл дифференциала энтропии $\int dS$ обозначает просто суммирование (интегрирование) бесконечно малых величин dS , а $\int \delta Q/T$ — интегрирование (или суммирование) всех величин $\delta Q/T$, соответствующих каждому малому количеству теплоты δQ . Интегрирование в этом случае выполняется особенно просто потому, что температура T не меняется в ходе процесса плавления. Поэтому множитель $1/T$ можно вынести из-под знака интеграла, так что он становится просто множителем при $\int \delta Q$; последнее выражение представляет собой фактически энтальпию фазового перехода (плавление) льда.

Таким образом, энтропия 1 моль жидкой воды при 273 К на 21,97 Дж/К превышает энтропию 1 моль льда при той же температуре. Наоборот, если у жидкой воды при температуре 273 К отобрать достаточно теплоты, чтобы образовался 1 моль льда при 273 К энтропия системы понизится на 21,97 Дж/К.

Ответ: $\Delta S = 21,97 \text{ Дж/К.}$

Изменение энтропии в процессе обратимого превращения 1 моль воды в пар при температуре кипения.

Кипение — это переход жидкой воды в пар при давлении 1 атм. Температура, при которой вода кипит при нормальных условиях, равна 100 °С (373 К). Температура в процессе кипения воды не меняется. $\Delta H_{исп.} = 40574 \text{ Дж}$ (молярная энтальпия испарения воды).

Пример 2. Рассчитать изменение энтропии, соответствующее испарению 1 моль воды при нормальных условиях.

Решение.

$$S_{(п)} - S_{(ж)} = \Delta S_{исп.} = \int dS = \int \delta Q/T = 1/T \int \delta Q = Q_{исп.}/T = \Delta H_{исп.}/T_{исп.} = 40574/373 = 108,8 \text{ Дж/К.}$$

Ответ: $\Delta S_{исп.} = 108,8 \text{ Дж/К.}$

Заметим, что $\Delta S_{исп.}$ почти в 5 раз больше $\Delta S_{пл.}$ (21,97 Дж/К).

Приведенные расчеты показывают, что энтропия воды зависит от ее агрегатного состояния:

$$S_{(г)} > S_{(ж)} > S_{(тв)}.$$

Кроме того, следует понимать, что поскольку при фазовых переходах — плавлении, испарении, возгонке — теплота поглощается, т. е. $\Delta H > 0$, то все они связаны с увеличением энтропии.

Обратимое изотермическое расширение или сжатие идеального газа.

Рассмотрим процесс обратимого изотермического расширения 1 моль идеального газа. В соответствии с первым законом термодинамики:

$$\delta Q_{\text{обр.}} = dU + pdV,$$

где $Q_{\text{обр.}}$ — теплота изотермического обратимого расширения 1 моль идеального газа.

Напомним, что $dU = C_v dT$, тогда

$$\delta Q_{\text{обр.}} = C_v dT + pdV. \quad (2.23)$$

Поскольку $dT = 0$, то при изотермическом расширении идеального газа его внутренняя энергия не меняется ($dU = 0$) и, в соответствии с первым законом термодинамики, $\delta Q_{\text{обр.}} = pdV$, поскольку $pV = RT$, то $p = RT/V$.

$$\delta Q_{\text{обр.}} = RT \cdot dV/V. \quad (2.24)$$

Проинтегрируем это выражение:

$$Q = \int_{V_1}^{V_2} RT \cdot dV/V = RT \int_1^2 dV/V = RT \ln(V_2/V_1) *. \quad (2.25)$$

Поскольку температура остается постоянной и с учетом того, что $pV = \text{const}$, т. е. $V_2/V_1 = p_1/p_2$, выражение для изменения энтропии имеет вид:

$$Q/T = S_2 - S_1 = \Delta S = R \cdot \ln(V_2/V_1) = R \cdot \ln(p_1/p_2), \quad (2.26)$$

для n моль газа

$$\Delta S = nR \ln(V_2/V_1) = nR \cdot \ln(p_1/p_2). \quad (2.27)$$

Так как $V_2 > V_1$, отношение V_2 к V_1 всегда больше единицы, и поэтому изменение энтропии положительно. Иными словами, увеличение объёма, то есть, расширение при постоянной температуре сопровождается ростом энтропии.

Таково изменение энтропии газа. Найдем теперь изменение энтропии окружающей среды (ΔS_{ex}). Очевидно, что:

$$\Delta S_{\text{ex.}} = -\frac{1}{T} \int dQ = -\Delta S, \quad (2.28)$$

Таким образом, оно в точности равно изменению энтропии газа, взятому с обратным знаком. Мы имеем в этом процессе для всего пути

$$\Delta S_{\text{полн}} = 0. \quad (2.29)$$

* Сравнение уравнений (1.23) и (2.25) свидетельствует, что при изотермическом расширении идеального газа количество теплоты, поглощенное системой, равно работе системы: $Q = RT \ln(V_2/V_1) = A$.

Положительное и отрицательное изменения энтропии газа и окружающей среды компенсируют друг друга. Условие (2.29) представляет собой точное выражение условия обратимости процесса. Говоря об обратимом процессе, следует понимать, что изменение энтропии в системе в любой момент в точности компенсируется противоположным по знаку изменением энтропии окружающих систему тел. При протекании адиабатически обратимых процессов в изолированных системах не только $dS_{\text{полн}} = 0$, но и $dS_{\text{in}} = 0$.

Пример 3. Найдите изменение энтропии газа и окружающей среды, если n молей идеального газа расширяются изотермически от объема V_1 до объема V_2 : а) обратимо; б) против внешнего давления p .

Решение. а) Изменение энтропии газа при обратимом изотермическом расширении можно найти с помощью термодинамического определения энтропии с расчетом теплоты расширения по первому закону:

$$\Delta S_{\text{газ}} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\delta Q_{\text{обр.}}}{T} = \frac{Q_{\text{обр.}}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Так как расширение обратимое, то общее изменение энтропии Вселенной равно 0, поэтому изменение энтропии окружающей среды равно изменению энтропии газа с обратным знаком:

$$\Delta S_{\text{окр}} = -\Delta S_{\text{газ}} = -nR \ln(V_2/V_1).$$

б) Энтропия — функция состояния, поэтому изменение энтропии закрытой системы не зависит от того, как совершался процесс — обратимо или необратимо. Изменение энтропии газа при необратимом расширении против внешнего давления будет таким же, как и при обратимом расширении. Другое дело — энтропия окружающей среды, которую можно найти, рассчитав с помощью первого закона теплоту, переданную системе:

$$\Delta S_{\text{окр.}} = \frac{Q_{\text{окр.}}}{T} = -\frac{A}{T} = \frac{p(V_1 - V_2)}{T}$$

В этом выводе мы использовали тот факт, что $\Delta U = 0$ (температура постоянна). Работа, совершаемая системой против постоянного внешнего давления равна: $A = p(V_2 - V_1)$, а теплота, принятая окружающей средой, равна работе, совершенной системой, с обратным знаком.

Общее изменение энтропии газа и окружающей среды больше 0:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + \frac{p(V_1 - V_2)}{T} > 0,$$

как и полагается для необратимого процесса.

Пример 4. Вернемся к примеру 1 из главы 1 (0,85 моля идеального одноатомного газа, первоначально находившегося под давлением 15 атм при 300 К, расширяется изотермически, пока давление не станет равным 1 атм) и рассчитаем для каждого случая изменение энтропии.

Решение.

а) $\Delta S_{\text{обр.}} = nR \ln(V_2/V_1) = (0,85 \text{ моль})[8,314 \text{ Дж(К}\cdot\text{моль)}] \ln(15/1) = 19,16 \text{ Дж/К}$ или, пользуясь результатами калориметрических измерений, $\Delta S_{\text{обр.}} = Q_{\text{обр.}}/T = 5749,6 \text{ Дж}/300 \text{ К} = 19,16 \text{ Дж/К}$.

б) Так как энтропия является функцией состояния закрытой системы, то $\Delta S_{\text{обр.}} = \Delta S_{\text{необр.}} = 19,16 \text{ Дж/К}$.

Ответ: $\Delta S_{\text{обр.}} = \Delta S_{\text{необр.}} = 19,16 \text{ Дж/К}$.

Смешение различных идеальных газов, не взаимодействующих химически, при постоянных температуре и давлении (изобарно-изотермический процесс).

Если n_1 молей одного газа, занимающего объем V_1 , смешиваются с n_2 молями другого газа, занимающего объем V_2 , то общий объем смеси будет равен $V_1 + V_2$, причем газы расширяются независимо друг от друга. Поскольку энтропия — функция экстенсивная, общее изменение энтропии будет равно сумме изменений энтропии каждого газа:

$$\Delta S_{\text{смеш.}} = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}, \quad (2.30)$$

где R — универсальная газовая постоянная.

Из соотношения $pV = nRT$ видно, что

$$\frac{V_1}{V_1 + V_2} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = X_1, \quad \frac{V_2}{V_1 + V_2} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = X_2,$$

где X_1 и X_2 — мольные доли газов в полученной газовой смеси.

Таким образом,

$$\Delta S_{\text{смеш.}} = -n_1 R \ln X_1 - n_2 R \ln X_2 = -R(n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2). \quad (2.31)$$

Если в системе более двух компонентов:

$$\Delta S_{\text{смеш.}} = -R \sum n_i \ln X_i, \quad (2.32)$$

Поскольку $X_i < 1$, то $\ln X_i < 0$ и $\Delta S_{\text{смеш.}} > 0$, т. е. при изобарно-изотермическом смешении различных (!) газов энтропия системы увеличивается (поскольку увеличивается объем, доступный для движения молекул — от V_i для молекул сорта « i » до суммарного объема системы V).

Пример 5. Рассчитайте энтропию смешения 1,5 молей аргона при 1 атм с 2,6 молями азота при 1 атм и постоянной температуре.

Решение. Газы будем считать идеальными. Мольные доли аргона и азота равны:

$$X(\text{Ar}) = 1,5/(1,5 + 2,6) = 0,366, \quad X(\text{N}_2) = 2,6/1,5 + 2,6 = 0,634.$$

По уравнению (2.17)

$$\Delta S_{\text{смеш.}} = -[8,314 \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль})](1,5\text{моль})\ln 0,366 - \\ - [8,314 \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль})](2,6\text{моль})\ln 0,634 = 22,4 \text{ Дж}/\text{К}.$$

$$\text{Ответ: } \Delta S_{\text{смеш.}} = 22,4 \text{ Дж}/\text{К}.$$

Нагревание или охлаждение вещества при постоянном объеме.

До сих пор вычисления изменения энтропии проводились для тепловых взаимодействий при постоянной температуре. Рассмотрим теперь более обычный и несколько более сложный случай, когда обратимое нагревание или охлаждение приводит к изменению температуры.

а) Нагревание (охлаждение) при постоянном объеме.

Поскольку нагревание (охлаждение) вещества — это не изотермический процесс, чтобы получить соответствующее математическое выражение для расчёта изменения энтропии, мы должны рассматривать этот процесс как ряд мгновенных состояний равновесия и проинтегрировать (суммировать) все величины $\delta Q_{\text{обр.}}/T$. Для того чтобы провести интегрирование, необходимо найти способ выражения Q через T . Если в каком-либо процессе вещество нагревается (охлаждается) в каком-то температурном интервале, то количество теплоты, необходимое для изменения температуры, равно теплоемкости системы, умноженной на изменение температуры.

Если нагревание вещества происходит при постоянном объеме, то, согласно (1.35), количество теплоты, требуемое для нагревания вещества на dT , представится так:

$$\delta Q_{\text{обр.}} = nC_V dT. \quad (2.33)$$

где n — число молей вещества.

Тогда

$$dS = \delta Q_{\text{обр.}}/T = nC_V dT/T. \quad (2.34)$$

Интегрируя это выражение по конечному интервалу температур, получаем:

$$\int_{S_{T_1}}^{S_{T_2}} dS = n \int_{T_1}^{T_2} C_V dT/T; \quad \Delta S = S_{T_2} - S_{T_1} = n \int_{T_1}^{T_2} C_V dT/T. \quad (2.35)$$

Если $C_V = const$ в интервале от T_1 до T_2 , то получаем для одного моля вещества:

$$\Delta S = C_V \int_{T_1}^{T_2} dT/T = C_V \ln(T_2/T_1);$$

для n моль вещества:

$$\Delta S = nC_V \ln(T_2/T_1). \quad (2.36)$$

Исходя из формулы (2.36), можно прийти к выводу, что при нагревании вещества его энтропия всегда увеличивается.

Таким образом, для расчета изменения энтропии необходимо знать температуру системы только в начале и в конце процесса нагревания (охлаждения).

Если нагревание тела осуществляется в обратимом процессе, то изменение энтропии окружающих тел на каждом этапе процесса будет противоположно по знаку изменению энтропии тела и суммарное изменение энтропии будет равно нулю.

На практике нагревание какого-нибудь тела осуществляется в необратимом процессе. Тогда системе будет передано количество тепла

$$Q = \int_1^2 C_V dT = C_V (T_2 - T_1), \quad (2.37)$$

если теплоемкость C_V считать постоянной.

Это приведет к такому же изменению энтропии в системе, как и прежде (см. 2.25), поскольку конечное состояние такое же. Уменьшение же энтропии окружающих тел на этот раз будет иметь другую величину:

$$\Delta S_{\text{ex}} = -Q/T_2, \quad (2.38)$$

а суммарное изменение энтропии будет равно

$$\Delta S_{\text{полн.}} = C_V \left(\ln \frac{T_2}{T_1} - 1 + \frac{T_1}{T_2} \right), \quad (2.39)$$

Выражение в скобках всегда положительно, и мы снова видим, что при необратимом процессе энтропия возрастает.

Нагревание (охлаждение) при постоянном давлении.

В более обычном и практически значительно легче осуществляемом случае нагревания (охлаждения) при постоянном давлении имеем $\delta Q_{\text{обр.}} = C_p dT$.

Повторяя все приведенные выше рассуждения, получаем для 1 моль вещества:

$$\Delta S = C_p \ln(T_2/T_1), \text{ для } n \text{ моль вещества: } \Delta S = nC_p \ln(T_2/T_1). \quad (2.40)$$

Пример 6. Рассчитать изменение энтропии при нагревании 1 моль воды от температуры замерзания (273 К) до температуры кипения (373 К). $C_p(\text{H}_2\text{O}) = 75,3$ Дж/(моль) К.

$$S_{373} - S_{273} = \Delta S = C_p \ln(T_2/T_1) = 75,3 \cdot \ln(373/273) = 23,5 \text{ Дж/К.}$$

Ответ: $\Delta S = 23,5$ Дж/К.

Из уравнений (2.36, 2.40) следует, что с ростом температуры энтропия вещества увеличивается, а с уменьшением температуры — уменьшается.

Для точных расчетов ΔS необходимо пользоваться зависимостями теплоемкости от температуры.

Поскольку изменение энтропии в сложном процессе равно сумме изменений энтропий в отдельных стадиях процесса, то результирующее изменение энтропии при превращении 1 моль льда в пар будет равно:

1. Фазовый переход лёд – вода ($p = 1$ атм, $T = 273$ К), $\Delta S = 22,0$ Дж/К.
 2. Нагревание воды ($p = 1$ атм, T от 273 К до 373 К), $\Delta S = 23,5$ Дж/К.
 3. Фазовый переход вода – пар ($p = 1$ атм, $T = 373$ К), $\Delta S = 108,8$ Дж/К.
- $$\Delta S (\text{лёд} - \text{пар}) = 22,0 + 23,5 + 108,8 = 154,3 \text{ Дж/К.}$$

Ответ: $\Delta S = 154,3$ Дж/К.

Пример 7. Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 0,7 моль моноклинной серы от 25 до 200 °С при давлении 1 атм. Мольная теплоемкость серы равна:

$$C_p(S_{\text{ТВ}}) = 23,64 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К},$$

$$C_p(S_{\text{Ж}}) = 35,73 + 1,17 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Температура плавления моноклинной серы — 119 °С, удельная теплота плавления — 45,2 Дж/г.

Решение. Общее изменение энтропии складывается из трех составляющих:

- 1) нагревание твердой серы от 25 до 119 °С;
- 2) плавление;
- 3) нагревание жидкой серы от 119 до 200 °С.

$$\Delta S_1 = \int_1^{T_{\text{пл.}}} \frac{C_{p(\text{ТВ})}}{T} dT = 0,7 \cdot 23,64 \cdot \ln \frac{392}{298} = 4,54 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta S_2 = \Delta H_{\text{пл.}}/T_{\text{пл.}} = \frac{0,7 \cdot 45,2 \cdot 32}{392} = 2,58 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta S_3 = \int_{T_{\text{пл.}}}^{T_2} \frac{C_{p(\text{ЖВ})}}{T} dT = 0,7 \cdot 1,17 \cdot 10^{-3} \cdot (473 - 392) + 0,7 \cdot 35,73 \cdot \ln \frac{473}{392} = 4,76 \text{ Дж/К}$$

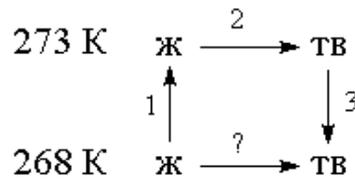
$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 11,88 \text{ Дж/К.}$$

Ответ. 11,88 Дж/К.

Пример 8. Рассчитайте изменение энтропии 1000 г воды в результате ее замерзания при $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Теплота плавления льда при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ равна 6008 Дж/моль. Теплоемкости льда и воды равны 34,7 и 75,3 Дж/моль·К соответственно. Объясните, почему энтропия при замерзании уменьшается, хотя процесс самопроизвольный.

Решение. Необратимый процесс замерзания воды при температуре $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ можно представить в виде последовательности обратимых процессов:

- 1) нагревание воды от $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ до температуры замерзания ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$);
- 2) замерзание воды при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- 3) охлаждение льда от 0 до $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$:



Изменение энтропии в первом и третьем процессах (при изменении температуры) рассчитывается по формуле (2.40):

$$\Delta S_1 = \int_1^{T_{\text{пл.}}} \frac{C_{P(\text{ТВ.})}}{T} dT = \frac{1000}{18} \cdot 75,3 \cdot \ln \frac{273}{268} = 77,3 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta S_3 = \int_{T_{\text{зам.}}}^{T_1} \frac{C_{P(\text{ТВ.})}}{T} dT = \frac{1000}{18} \cdot 34,7 \cdot \ln \frac{268}{273} = -35,6 \text{ Дж/К}$$

Изменение энтропии во втором процессе рассчитывается как для обычного фазового перехода (2.22). Необходимо только иметь в виду, что теплота при замерзании выделяется:

$$\Delta S_2 = \Delta H_{\text{зам.}}/T_{\text{зам.}} = \frac{(1000/18) \cdot 6008}{273} = -1223 \text{ Дж/К}$$

Так как энтропия — функция состояния, общее изменение энтропии равно сумме по этим трем процессам:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = -1188 \text{ Дж/К.}$$

Энтропия при замерзании убывает, хотя процесс самопроизвольный. Это связано с тем, что в окружающую среду выделяется теплота и энтропия окружающей среды увеличивается, причем это увеличение больше, чем 1181 Дж/К, поэтому энтропия Вселенной при замерзании воды возрастает, как и полагается в необратимом процессе.

Ответ: -1181 Дж/К .

2.6 ТРЕТИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

По всем формулам, выведенным в предыдущем разделе, можно как будто определить лишь изменение энтропии, но не ее абсолютное значение. В этом смысле энтропия, видимо, не отличается от других термодинамических функций — внутренней энергии и энтальпии. Однако это не так, и причиной тому являются особые качества энтропии, связывающие её с беспорядочностью молекулярного состояния системы.

В отличие от многих других термодинамических функций, энтропия имеет точку отсчета, которая задается постулатом Планка (третьим законом термодинамики): «При абсолютном нуле ($T = 0 \text{ K}$) все идеальные кристаллы имеют одинаковую энтропию, равную нулю».

Третий закон термодинамики находится в согласии с формулой Больцмана ($S = k \cdot \ln W$), так как для идеального кристалла при абсолютном нуле $W = 1$, следовательно, $S = k \cdot \ln W = k \cdot \ln 1 = 0$; $S = 0$.

Иными словами, при $T = 0 \text{ K}$ в идеальном кристалле чистого вещества данное макросостояние может быть осуществлено только одним единственным способом (микросостоянием), когда каждый атом или молекула, или ион занимают свой узел кристаллической решетки (при абсолютном нуле движение частиц в узлах кристаллической решетки отсутствует). При этом беспорядок можно создать различными способами, а самое упорядоченное состояние — одним единственным способом. С ростом температуры беспорядок возрастает, а энтропия увеличивается. При $T = 0 \text{ K}$ $S = 0$, т. е. при 0 K мы имеем абсолютную точку отсчета энтропии, равную нулю, поэтому говорят об абсолютной энтропии.

Для расчета абсолютной энтропии веществ в стандартном состоянии надо экспериментально определить зависимости теплоемкости C_p от температуры для каждой из фаз, а также температуры и энтальпии фазовых переходов. Методы таких измерений основаны на применении калориметров. В калориметр вводится точно измеряемое весьма малое количество тепла путем пропускания электрического тока. При помощи чувствительного термометра измеряется соответствующее повышение температуры. Теплоемкость измеряется до температур, близких к абсолютному нулю (10–15 K). Теплоемкость при более низких температурах вычисляется по уравнению Дебая (см. ниже).

Рассчитаем изменение энтропии некоторого кристаллического вещества при нагревании от абсолютного нуля до температуры T при постоянном давлении.

Из первого и второго законов термодинамики для обратимых процессов при $p = \text{const}$ имеем:

$$\begin{aligned}\delta Q &= C_p dT, \\ dS &= \delta Q_p / T,\end{aligned}$$

где C_p — теплоемкость кристаллического вещества при постоянном давлении при температуре T , dT — величина изменения температуры, δQ — количество поглощенной теплоты.

Отсюда:

$$dS = C_p \cdot dT/T \quad (2.41)$$

или

$$dS_0 = C_p^0 \cdot dT/T \quad (\text{при } p = 1 \text{ атм}) \quad (2.42)$$

Проинтегрируем это выражение от $T = 0$ до T :

$$\int_{S_0^0}^{S_T^0} dS^0 = \int_0^T \frac{C_p^0}{T} dT; \quad S_T^0 - S_0^0 = \int_0^T \frac{C_p^0}{T} dT, \quad (2.43)$$

но для чистого идеального твердого тела $S_0^0 = 0$ (согласно постулату Планка). Тогда получаем: $S_T^0 = \int_0^T \frac{C_p^0}{T} dT$ — эта формула справедлива, если в интервале температур от 0 до T вещество не претерпевает никаких фазовых превращений.

Чтобы получить значение стандартной абсолютной энтропии вещества при температуре T ($p = 1$ атм), надо измерить теплоемкость вещества (C_p^0/T) для каждой температуры, а затем найти соответствующий определенный интеграл $\int_0^T \frac{C_p^0}{T} dT$ (можно графическими или аналитическими методами).

Таким образом, уравнение для вычисления абсолютного значения энтропии кристаллического вещества $S_{\text{кр.}}^0$. При температуре T имеет вид:

$$S_{\text{кр.}}^0 = \int_0^T \frac{C_{p(\text{кр})}}{T} dT, \quad (2.44)$$

здесь $C_{p(\text{кр})}$ — мольная теплоемкость кристаллического вещества в интервале температур от 0 до T .

Если в твердом состоянии на пути от абсолютного нуля до температуры T вещество существует в более чем одной аллотропной модификации, необходимо добавить соответствующие дополнительные слагаемые в правую часть уравнения: для каждого структурного перехода.

Если выбрать в качестве T температуру 298 К, то получим значение стандартной абсолютной энтропии вещества:

$$S_{298}^0 = \int_0^{298} \frac{C_p^0}{T} dT, \quad (2.45)$$

Эта характеристика принадлежит к числу фундаментальных констант вещества и приведена в термодинамических справочниках (S_{298}^0 измеряется обычно в Дж/моль·К).

Уравнение для вычисления абсолютного значения энтропии жидкого вещества $S_{\text{ж}}^0$ при температуре T имеет вид:

$$S_{\text{ж}}^0 = \int_0^{T_{\text{пл.}}} \frac{C_{p(\text{кр})}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{пл.}}^0}{T_{\text{пл.}}} + \int_{T_{\text{пл.}}}^T \frac{C_{p(\text{ж})}}{T} dT, \quad (2.46)$$

где $T_{\text{пл.}}$ — температура плавления вещества; $\Delta H_{\text{пл.}}$ — мольная теплота плавления вещества; $C_{p(\text{ж})}$ — мольная теплоемкость жидкого вещества по интервалу температур от $T_{\text{пл.}}$ до T .

Уравнение для вычисления абсолютного значения энтропии газообразного вещества $S_{\text{г}}^0$ при температуре T имеет вид:

$$S_{\text{г}}^0 = \int_0^{T_{\text{пл.}}} \frac{C_{p(\text{кр})}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{пл.}}^0}{T_{\text{пл.}}} + \int_{T_{\text{пл.}}}^{T_{\text{кип.}}} \frac{C_{p(\text{ж})}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{кип.}}^0}{T_{\text{кип.}}} + \int_{T_{\text{кип.}}}^T \frac{C_{p(\text{г})}}{T} dT, \quad (2.47)$$

здесь $T_{\text{кип.}}$ — температура кипения вещества; $\Delta H_{\text{кип.}}$ — мольная теплота кипения вещества; $C_{p(\text{г})}$ — мольная теплоемкость газообразного вещества по интервалу температур от $T_{\text{кип.}}$ до T .

Интегрирование уравнения (2.47) обычно проводится графическим методом путём построения кривой в координатах $C_p - \ln T$

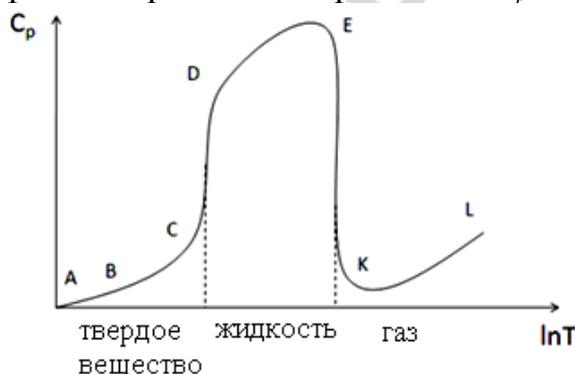


Рис. 2.2. Кривая зависимости теплоемкости от температуры

Отрезок ВС представляет экспериментальные величины теплоемкости вещества в твердом состоянии. Точка В соответствует наиболее низкой температуре, при которой для данного вещества возможны надёжные измерения теплоемкостей (10–15 К). Для большинства твердых тел при более низких температурах (отрезок АВ) теплоемкость пропорциональна температуре в третьей степени (уравнение Дебая):

$$C_p = aT^3, \quad (2.48)$$

где a — коэффициент пропорциональности, зависящий от природы рассматриваемого вещества.

В этом случае теплоемкость C_p измеряется до некоторой низкой температуры, а затем строится кривая вида aT^3 , на которую укладывается это значение C_p . Из кривой определяется величина a , причем предполагается, что выражение $C_p = aT^3$ применимо до абсолютного нуля. Затем энтропия определяется графически или аналитически, подставляя (2.48) в (2.47):

$$S = \int_0^T (C_p / T) dT = 1/3 a T^3, \quad (2.49)$$

Площадь, ограниченная кривой ABC, осью $\ln T$ и ординатой, соответствующей температуре плавления, дает величину энтропии твердого тела при этой температуре.

Точка C соответствует температуре плавления твердого тела, при которой происходит резкое увеличение теплоемкости. Отрезок DE представляет теплоемкость жидкости. При плавлении происходит поглощение тепла, приводящее к увеличению энтропии на величину

$$\Delta S = \Delta H_{\text{пл}} / T_{\text{пл}}.$$

Точка E соответствует температуре кипения жидкости при атмосферном давлении. Площадь, ограниченная кривой DE и ординатами температур плавления и кипения, даёт увеличение энтропии при нагревании жидкости между этими температурами.

При температуре кипения происходит резкое уменьшение теплоемкости до величины, соответствующей теплоемкости газа (точка K). При испарении энтропия возрастает на величину

$$\Delta S = \Delta H_{\text{исп}} / T_{\text{исп}}.$$

Пример 9. Рассчитать абсолютную энтропию 1 моль газообразного азота при 77,32 К, $p = 1$ атм.

От 0 до 10 К значение энтропии, полученное по уравнению Дебая, составляет 1,916 Дж/К.

От 10 до 35,61 К для твердого азота графическое интегрирование даёт 25,246 Дж/К.

При температуре 35,61 К твердый азот претерпевает полиморфное превращение

$$\Delta H = 228,907 \text{ Дж},$$

и

$$\Delta S = 298,907 / 35,61 = 6,42 \text{ Дж/К}.$$

Дальнейшее увеличение энтропии газа определяется величиной площади, лежащей под кривой KL.

От 35,61 К до температуры плавления 63,14 К (из графического интегрирования) $\Delta S = 23,384$ Дж/К.

Молярная теплота плавления азота составляет 720,903 Дж, откуда $\Delta S = 720,903 / 63,14 = 11,418$ Дж/К.

От температуры плавления до температуры кипения (77,32 К) графическое интегрирование даёт 11,414 Дж/К.

Молярная теплота испарения жидкого азота равна 5576,854 Дж, откуда $\Delta S = 5576,854/77,32 = 72,128$ Дж/К.

Суммирование всех приведенных выше величин даёт энтропию одного моля газообразного азота при 77,32 К и давлении, равном 1 атм, $S_{77,32}^0 = 151,933$ Дж/К.

Ответ: $S_{77,32}^0 = 151,933$ Дж/К.

2.7 РАСЧЕТ ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТРОПИИ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Изменение энтропии в химической реакции $\Delta S_{\text{х.р.}}$ можно рассчитать, зная энтропии всех участвующих в реакции веществ:

$$\Delta S_{\text{х.р.}} = \sum \nu_j S_j - \sum \nu_i S_i$$

здесь ν — стехиометрические коэффициенты реакции. Индексы j и i относятся, соответственно, к продуктам и исходным веществам.

Следовательно, в стандартных условиях изменение энтропии рассчитывается следующим образом:

$$\Delta S_{\text{х.р.}}^0 = \sum \nu_j S_j^0 - \sum \nu_i S_i^0, \quad (2.50)$$

Изменение энтропии в химической реакции при температуре, отличной от стандартной, $(\Delta S_{\text{х.р.}})_T$ рассчитывается как

$$(\Delta S_{\text{х.р.}})_T = \Delta S_{\text{х.р.}}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT, \quad (2.51)$$

где ΔC_p — изменение изобарной теплоемкости в химической реакции, $\Delta S_{\text{х.р.}}^0$ — стандартное изменение энтропии при температуре 298 К.

При $\Delta C_p = \text{const}$ эту величину можно вынести за знак интеграла. Проинтегрировав это выражение, получаем

$$(\Delta S_{\text{х.р.}}^0)_T = \Delta S_{\text{х.р.}}^0 + \Delta C_p \ln \frac{T}{298}. \quad (2.52)$$

На этом заканчивается общая «постулативная» часть курса термодинамики, в дальнейшем же следует развитие основных постулатов и их применение к решению конкретных задач.

ТЕСТОВЫЙ САМОКОНТРОЛЬ

Тема «Энтропия»

1. Энтропия характеризует:

- а) ту часть энергии, которая превращается в работу;
- б) меру неупорядоченности в системе;
- в) тепловой эффект химической реакции;
- г) кинетическую и потенциальную энергии системы в целом.

2. Ниже приведены формулировки второго начала термодинамики. Какое из них неверное?

- а) энтропия идеального ионного кристалла при абсолютном нуле равна нулю;
- б) состояние с максимальной энтропией является наиболее устойчивым состоянием для изолированной системы;
- в) самопроизвольная передача тепла от более нагретого тела к менее нагретому телу возможна;
- г) при протекании любого реального процесса невозможно обеспечить средства возвращения каждой из участвующих в нем систем в ее исходное состояние без изменений в окружающей среде.

3. Какое из приведенных ниже утверждений правильно?

- а) $\Delta S = S_{(кр)} - S_{(ж)} > 0$;
- б) $\Delta S = S_{(г)} - S_{(кр)} < 0$;
- в) $S_{(г)} < S_{(ж)}$;
- г) $S_{(г)} - S_{(ж)} > 0$.

4. Не производя вычислений, качественно определить, как будет изменяться энтропия при протекании реакции $2NO_{(г)} + O_2 \rightarrow 2NO_{2(г)}$:

- а) увеличивается;
- б) уменьшается;
- в) не изменяется;
- г) сохраняет максимальное значение.

5. Определить стандартное изменение энтропии (Дж/моль·К) реакции $A_{(г)} \rightarrow 2B_{(тв)}$, если стандартные энтропии вещества $A_{(г)}$ и $B_{(тв)}$ соответственно равны 200,0 и 30,0 Дж/моль·К:

- а) -170; б) +170; в) +140; г) -140.

6. Вычислите стандартное изменение энтропии в химической реакции $CaC_2_{(тв)} + 2H_2O_{(ж)} = Ca(OH)_{2(тв)} + C_2H_2_{(г)}$ по приведенным в таблице значениям стандартной энтропии вещества. Ответ выразите в Дж/К и округлите до ближайшего целого числа.

Вещество	$CaC_2_{(тв)}$	$H_2O_{(ж)}$	$Ca(OH)_{2(тв)}$	$C_2H_2_{(г)}$
S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	70	70	83	201

- а) 77; б) -74; в) -77; г) 74.

7. Вычислите изменение энтропии гелия (одноатомный газ) при изобарном нагревании 2 моль этого газа от 300 до 600 К. Газ считайте идеальным. Ответ выразите в Дж/К и округлите до ближайшего целого числа.

- а) 18; б) 18; в) 27; г) 29.

8. При изотермическом расширении 3 моль идеального газа объем увеличился в 10 раз. Изменение энтропии газа в этом процессе можно выразить формулой nR , где R — универсальная газовая постоянная. Определите число n , округлив его до ближайшего целого.

- а) 5; б) 6; в) 8; г) 7.

Задачи

1. Два сосуда одинаковой емкости отделены друг от друга краном. В одном находится 1 моль идеального газа, другой пустой. Найти изменение энтропии в процессе, который последует за открытием крана.

Ответ: 5,76 Дж/(моль·К).

2. Найти изменение энтропии обратимого изотермического сжатия:

а) 1 моль кислорода от $P_1 = 0,001$ до $P_2 = 0,01$ атм; б) 1 моль метана от $P_1 = 0,1$ до $P_2 = 1$ атм. В обоих случаях газы считать идеальными.

Ответ: 1) $\Delta S_a = \Delta S_b = -19,13$ Дж/(моль·К).

3. В одном сосуде содержится 18 г водяного пара, во втором сосуде такой же емкости — 40 г аргона. Определить изменение энтропии при смешении газов в результате соединения сосудов. Считать газы подчиняющимся законам идеального состояния.

Ответ: 11,52 Дж/(моль·К).

4. Считая C_p азота равным $\frac{7}{2}R$ и постоянным при изменении температуры, вычислить ΔS при нагревании 10 г N_2 от 0 до 100 °С: а) при постоянном давлении; б) при постоянном объеме.

Ответ: $\Delta S_a = 3,24$ Дж/(моль·К);

$\Delta S_b = 2,32$ Дж/(моль·К).

5. Вычислить ΔS при испарении 1 моль жидкого хлористого этила ($t_{\text{кип.}} = 12,3$ °С), если удельная теплота его испарения при температуре кипения равна 3765,6 Дж/г.

Ответ: 851,0 Дж/(моль·К).

6. Найти ΔS в процессе превращения 100 г воды, взятой при 0 °С, в пар при 120 °С. Удельная теплота испарения воды при 100 °С — 2258 Дж/г. Удельные теплоемкости воды при $p = const$ для жидкого и парообразного состояний соответственно равны 4,19 и 1,91 Дж/(г·К).

Ответ: 746,28 Дж/К.

7. Найти изменение энтропии в процессе реакции $2C_4H_8 + H_2 = C_8H_{18}$ при $T = 700$ К и атмосферном давлении.

Участники реакции	C_4H_8	H_2	C_8H_{18}
S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	307,4	130,6	463,7
a , Дж/(моль·К)	2,54	27,28	6,91
$b \cdot 10^3$, Дж/(моль·К)	344,9	3,26	741,9
$c \cdot 10^6$, Дж/(моль·К)	-191,28	2,01	-397,3

Ответ: -326,42 Дж/(моль·К).

8. Определить величину $\Delta G_{r(298)}^0$ реакции, протекающей в газовой фазе $4HCl_{(г)} + O_{2(г)} = 2H_2O_{(г)} + 2Cl_{2(г)}$. Будет ли протекать данная реакция самопроизвольно при температурах 298 К и 1000 К?

Вещество	$\Delta H_{f, 298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль
$HCl_{(г)}$	292,4	186,9
$O_{2(г)}$	0	205,2
$H_2O_{(г)}$	-242	188,9
$Cl_{2(г)}$	0	223

Ответ: $\Delta G_{r, 298}^0 = -76,0$ кДж (да);

$\Delta G_{r, 1000}^0 = 14,4$ кДж; нет.

9. Для газообразного бензола C_p как функция температуры в интервале 298–1500 К выражается уравнением

$$C_p = -8,10 + 112,78 \cdot 10^{-3} \cdot T - 71,31 \cdot 10^{-6} \cdot T^2.$$

Найти изменение энтропии одного моля бензола при нагревании его от 300 до 1000 К.

Ответ: 37,1.

ГЛАВА 3 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Термодинамические потенциалы. Энергия Гельмгольца, энергия Гиббса, связь между ними. Изменение энергии Гельмгольца и энергии Гиббса в самопроизвольных процессах. Понятие о химическом потенциале.

3.1 КРИТЕРИИ САМОПРОИЗВОЛЬНОСТИ ПРОЦЕССОВ В НЕИЗОЛИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ

Введенная в предыдущей главе новая функция состояния — энтропия, как было показано, является удобным однозначным критерием самопроизвольности процессов (и равновесия) для изолированных систем. Однако на практике приходится иметь дело с системами, которые обмениваются с окружающей средой веществом, получают или отдают теплоту и работу, т. е. не являются изолированными. Можно расширить круг рассматриваемых тел, включив в систему и ту часть окружающей среды, в пределах которой происходит обмен веществом и энергией. Это позволит от неизолированной системы перейти к изолированной и использовать в качестве критерия энтропию. Однако задача сильно усложнится, так как потребуются достаточно подробные сведения не только о непосредственно изучаемом объекте, но и об окружающей его среде.

Ограничиться рассмотрением лишь самого изучаемого объекта (неизолированной системы) можно при использовании вместо энтропии другого, более подходящего, критерия самопроизвольности процессов. Этим критерием является *принципиальная возможность* получения работы, которая количественно характеризуется *максимальной полной работой* A_{\max} .

Напомним, что в общих случаях работа, совершаемая при взаимодействии системы с окружающей средой, связана не только с действием внешних механических сил, но также с действием любых внешних сил иной природы, вызывающих существенные изменения в системе (например, изменение химического или фазового состава). В таких случаях именно использование разных видов немеханической работы (химической, электрической, фотохимической, осмотической и т. д.) представляет наибольшее значение, в связи с чем интересующий вид немеханической работы называют *полезной работой* системы \dot{A} .

В общем случае необходимо учитывать как максимальную работу расширения против сил внешнего давления ($p\Delta V$), так и максимальную полезную работу (\dot{A}_{\max}).

Для бесконечно малого отрезка процесса рассмотренное выше *условие самопроизвольности* может быть записано в виде:

$$\delta A_{\max} = p\delta V + \delta \dot{A}_{\max} > 0, \text{ или } \delta \dot{A}_{\max} = \delta A_{\max} - p\delta V > 0, \quad (3.1)$$

а условие равновесия

$$\delta A_{\max} = pdV + \delta \dot{A}_{\max} = 0, \text{ или } \delta \dot{A}_{\max} = \delta A_{\max} - pdV = 0. \quad (3.2)$$

Удобной формой вычисления максимальной полезной работы процесса является использование *термодинамических потенциалов* Π — специальных функций состояния, характеризующих работоспособность системы:

$$\dot{A}_{\max} = \Pi_2 - \Pi_1 = \Delta \Pi, \quad (3.3)$$

где Π_2 и Π_1 — значения термодинамического потенциала в конечном и начальном состояниях соответственно.

Термодинамическим потенциалом называется функция состояния независимых параметров, по изменению которой можно судить о максимальной полезной работе обратимого процесса, т. е. о возможности самопроизвольного протекания процесса или о термодинамическом равновесии системы.

Не существует единого термодинамического потенциала, по которому можно было бы определить максимальную полезную работу процесса для любых условий. Вместо этого используется система потенциалов, каждый из которых соответствует строго определенным условиям. Ниже мы рассмотрим вывод этих потенциалов.

Метод исследования с помощью термодинамических потенциалов базируется на применении объединенного уравнения первого и второго законов термодинамики для обратимых процессов.

Наиболее общее выражение для определения максимальной работы основано на уравнении первого закона термодинамики:

$$\delta A_{\max} = \delta \dot{A}_{\max} + pdV = \delta Q - dU. \quad (3.4)$$

Максимальная работа может быть получена только в обратимом процессе; для такого процесса, используя второй закон термодинамики, ранее мы получили выражение: $\delta Q = TdS$.

Подставив его в уравнение (3.4), получим

$$\delta A_{\max} = \delta \dot{A}_{\max} + pdV = TdS - dU, \quad (3.5)$$

или

$$TdS = dU + pdV + \delta \dot{A}_{\max}. \quad (3.6)$$

Это уравнение представляет собой *объединенную математическую формулировку первого и второго законов термодинамики* для обратимых процессов.

С помощью уравнения (3.6) найдем вид функций состояния (термодинамических потенциалов), изменение которых равно максимальной полезной работе обратимого процесса, осуществляемого при соблюдении определенных условий.

3.2 ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА КАК МЕРА МАКСИМАЛЬНОЙ ПОЛЕЗНОЙ РАБОТЫ ОБРАТИМОГО ПРОЦЕССА

Из уравнения (3.6) выразим элементарную полезную работу:

$$\delta \dot{A}_{\max} = -(dU + pdV - TdS), \quad (3.7)$$

где $\delta \dot{A}_{\max}$ — максимальная полезная работа, pdV — работа, затраченная на расширение (сжатие) и необходимая для поддержания в данное мгновение в системе давления p .

Таким образом, в случае обратимых процессов полезная работа системы при постоянстве определённых параметров может быть выражена через приращение термодинамических потенциалов. Поскольку наибольший практический интерес представляют процессы, связанные с изменением внутренней энергии системы, из уравнения (3.7) следует, что таких случаев может быть четыре:

- 1) $S = const$ и $V = const$; 3) $T = const$ и $V = const$;
 2) $S = const$ и $p = const$; 4) $T = const$ и $p = const$.

Рассмотрим эти случаи в отдельности.

1) Пусть система переходит обратимо из состояния 1 в состояние 2 при $V, S = const$. Так как $dV = 0$ и $dS = 0$ уравнение (3.7) примет вид:

$$\delta \dot{A}_{\max} = -dU. \quad (3.8)$$

При интегрировании уравнения (3.8) получим:

$$-\dot{A}_{\max} = \int_1^2 dU = U_2 - U_1 = \Delta U,$$

или

$$\dot{A}_{\max} = -\Delta U. \quad (3.9)$$

Если $\dot{A}_{\max} > 0$, т. е. если система совершает некоторую полезную работу, то $\Delta U < 0$. Иными словами, *если в системе протекает обратимый переход из состояния 1 в состояние 2 при постоянных объеме и энтропии, и при этом система совершает некоторую полезную работу \dot{A}_{\max} , то внутренняя энергия в этом процессе уменьшается ($U_1 > U_2$), и полезная работа \dot{A}_{\max} равна убыли внутренней энергии.* Таким образом, внутренняя энергия является *изохорно-изоэнтروпийным потенциалом.*

2) При $p, S = const$ из уравнения (3.7) находим, что

$$\delta \dot{A}_{\max} = -d(U + pV),$$

откуда, в соответствии с уравнением $H = U + pV$, получим

$$\delta \dot{A}_{\max} = -dH \text{ и } \dot{A}_{\max} = -\Delta H, \quad (3.10)$$

т. е. энтальпия является *изобарно-изоэнтропийным потенциалом.*

По общему признаку (постоянство S) функции U и H иногда называют *изоэнтропийными потенциалами*.

Если в системе протекает обратимый переход из состояния 1 в состояние 2 при $p, S = \text{const}$, и при этом система совершает некоторую полезную работу δA_{max} , то энтальпия в этом процессе уменьшается ($H_1 > H_2$), и полезная работа δA_{max} равна убыли энтальпии.

Из уравнений (3.9) и (3.10) вовсе не следует, что величины ΔU и ΔH , имевшие в главе 1 значения тепловых эффектов (Q_V и Q_p соответственно), в настоящей главе приобрели значение работы, так как тепловые эффекты равны соответственно $\Delta U_{V,T}$ и $\Delta H_{p,T}$, в то время как максимальная полезная работа (с обратным знаком) равна соответственно $\Delta U_{V,S}$ и $\Delta H_{p,S}$.

3) При $V, T = \text{const}$ уравнение (3.7) примет вид:

$$\delta A_{\text{max}} = -d(U - TS).$$

Величина $(U - TS)$ является функцией состояния системы; она называется *энергией Гельмгольца*, или *изохорно-изотермическим потенциалом*. Эта функция была введена Л. Гельмгольцем (1882 г.) и обозначается F . Из выражения

$$F = U - TS$$

(3.11)

вытекает равенство, поясняющее смысл этой функции: при $V, T = \text{const}$

$$\delta A_{\text{max}} = -dF. \quad (3.12)$$

Если проинтегрировать уравнение (3.12), то получим

$$A_{\text{max}} = -\Delta F. \quad (3.13)$$

Если $A_{\text{max}} > 0$, т. е. если система совершает полезную работу, то $\Delta F < 0$.

Если перейти от условия $V, T = \text{const}$ к условию $T = \text{const}$, то из уравнения (3.7) следует, что

$$(A_{\text{max}})_T = -\Delta(U - TS) \quad \text{и} \quad (A_{\text{max}})_T = -\Delta F_T, \quad (3.14)$$

т. е. в обратимом изотермическом процессе убыль энергии Гельмгольца равна максимальной полной работе, производимой системой в этом процессе. Следовательно, работа самопроизвольного изотермического процесса ограничена, она не может быть больше убыли энергии Гельмгольца, равной работе изотермического обратимого процесса.

При необратимом изотермическом процессе получаемая работа всегда будет меньше, чем в обратимом, в то время как убыль энергии Гельмгольца остается неизменной (при одних и тех же начальном и конечном состояниях). Поэтому в необратимом изотермическом процессе

$$\delta(A_{\text{max}})_T < -dF_T \quad \text{и} \quad (A_{\text{max}})_T < -\Delta F_T. \quad (3.15)$$

Для неизотермических процессов величина ΔF не является мерой работоспособности системы.

4) При $p, T = const$ из уравнения (3.7) находим:

$$\delta \dot{A}_{\max} = -d(U + pV - TS). \quad (3.16)$$

Стоящая в скобках величина является функцией состояния системы. Эта функция была введена Д. Гиббсом (1875 г.) и получила название *энергии Гиббса*, обозначается G . Следовательно,

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

Сопоставление уравнений (3.17) и (3.11) позволяет обнаружить аналогию между функциями G и F и показать, что часто ΔG мало отличается от ΔF (особенно для процессов в конденсированных системах, т. е. с участием только твердых и жидких веществ).

Из уравнений (3.16) и (3.17) вытекает, что при $p, T = const$

$$\delta \dot{A}_{\max} = -dG \text{ и } \dot{A}_{\max} = -\Delta G, \quad (3.18)$$

т. е. функция G является *изобарно-изотермическим потенциалом*.

Таким образом, при изобарно-изотермическом обратимом процессе максимальная полезная работа, совершаемая системой, равна убыли ее энергии Гиббса.

При необратимом изотермическом процессе, по аналогии с неравенством (3.14), имеем

$$\delta \dot{A}_{\max} < -dG \text{ и } \dot{A}_{\max} < -\Delta G. \quad (3.19)$$

По общему признаку (постоянство температуры) функции G и F можно назвать *изотермическими потенциалами*.

Таким образом, в зависимости от условий проведения процесса роль термодинамического потенциала выполняют четыре термодинамические функции состояния системы:

1) внутренняя энергия U — при условии постоянства V и S (изохорно-изоэнтروпийный потенциал);

2) энтальпия H — при условии постоянства p и S (изобарно-изоэнтروпийный потенциал);

3) энергия Гельмгольца F — при условии постоянства T и V (изохорно-изотермический потенциал);

4) энергия Гиббса G — при условиях постоянства p и T (изобарно-изотермический потенциал).

Термодинамические потенциалы U, H, F, G зависят от количества вещества, т. е. пропорциональны массе системы. Для многокомпонентной системы они будут складываться из термодинамических потенциалов отдельных компонентов. При увеличении количества каждого компонента в m раз термодинамические потенциалы также возрастают в m раз (при постоянстве естественных переменных).

На рис. 3.1 приведены соотношения между функциями U , H , F и G .

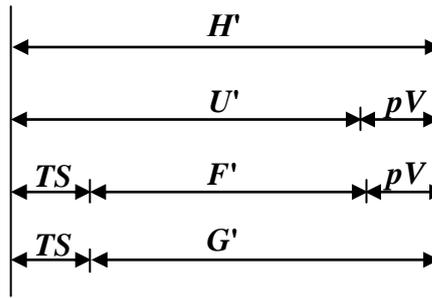


Рис. 3.1. Соотношения между U , H , F и G

Термодинамические потенциалы взаимно связаны и, зная один, можно вычислить другие. Из определения потенциалов следуют простые уравнения:

$$H = U + pV;$$

$$H = U + pV - TS + TS = G + TS;$$

$$F = U - TS = U - TS + pV - pV = G - pV;$$

$$U = G + TS - pV; \quad G = U - TS + pV.$$

3.3 ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА КАК КРИТЕРИЙ РАВНОВЕСИЯ И САМОПРОИЗВОЛЬНОСТИ ПРОЦЕССОВ

Напомним, что согласно второму закону термодинамики в *изолированной системе* могут самопроизвольно протекать процессы лишь в направлении возрастания энтропии. Условием протекания обратимых и необратимых процессов в ней является соотношение $dS \geq 0$. Следовательно, когда наступает равновесие, энтропия системы имеет максимальное значение и постоянна.

Для *неизолированных систем* роль критериев равновесности и самопроизвольности играют термодинамические потенциалы. В ходе любого самопроизвольного процесса принципиально может быть совершена работа, а потому $\delta \dot{A}_{\max} > 0$. После прекращения процесса и достижения состояния равновесия работа обращается в нуль $\dot{A}_{\max} = 0$. Поэтому соотношения (3.9), (3.10), (3.13), (3.18) могут быть записаны в общем виде

$$0 \leq \dot{A}_{\max} \leq \Delta\Pi,$$

что позволяет утверждать следующее:

$$1) \text{ при } V = \text{const} \text{ и } S = \text{const} \quad \Delta U \leq 0; \quad (3.20)$$

$$2) \text{ при } p = \text{const} \text{ и } S = \text{const} \quad \Delta H \leq 0; \quad (3.21)$$

$$3) \text{ при } V = \text{const} \text{ и } T = \text{const} \quad \Delta F \leq 0; \quad (3.22)$$

$$4) \text{ при } p = \text{const} \text{ и } T = \text{const} \quad \Delta G \leq 0 \quad (3.23)$$

Знаки равенства в соотношениях (3.20)–(3.23) имеют место лишь для таких изменений состояния системы, которые происходят при обратимых процессах. Изменениям же состояния системы при необратимых процессах в соотношениях (3.20)–(3.23) соответствуют знаки неравенства.

Теперь примем во внимание, что при заданных внешних условиях любая система самопроизвольно, т. е. необратимо, переходит в состояние термодинамического равновесия, в котором она будет пребывать до тех пор, пока будут сохраняться неизменными внешние условия. Следовательно, если система находится в условиях постоянного объема и энтропии, то переход ее в состояние термодинамического равновесия должен, согласно (3.20), сопровождаться уменьшением ее внутренней энергии ($dU < 0$) до тех пор, пока она не достигнет равновесного состояния, которому соответствует минимальное (при данных V и S) значение внутренней энергии. Это минимальное значение сохранится неизменным ($dU = 0$) до тех пор, пока система будет пребывать в состоянии термодинамического равновесия.

Таким образом, *общее условие термодинамического равновесия системы при постоянстве объема и энтропии* имеет вид:

$$dU = 0, \text{ или } \Delta U = 0. \quad (3.24)$$

Аналогичное рассмотрение перехода системы в состояние термодинамического равновесия в условиях постоянства p и S , T и V , T и p показывает, что этот переход сопровождается уменьшением соответственно ее энтальпии, энергии Гельмгольца и энергии Гиббса до достижения минимально возможного при данных условиях значения H , F и G , соответствующего термодинамически равновесному состоянию.

Итак, переход системы в состояние термодинамического равновесия при заданных внешних условиях сопровождается уменьшением одного из термодинамических потенциалов U , H , F или G , которые в состоянии термодинамического равновесия системы имеют минимальное значение. Общее условие термодинамического равновесия системы при заданных внешних условиях имеет вид:

$$(dU)_{V,S} = 0; \quad (dH)_{p,S} = 0; \quad (dF)_{V,T} = 0; \quad (dG)_{p,T} = 0. \quad (3.25)$$

С позиции взаимозаменяемости все термодинамические потенциалы, как критерии равновесия и самопроизвольности процессов, равноценны. Однако это справедливо с теоретической точки зрения; с практической — внутренняя энергия и энтальпия как потенциалы в расчетах почти не используются ввиду того, что условия их применения (соответственно S и $V = const$ и S и $p = const$) редко встречаются в практике.

На практике в абсолютном большинстве случаев удобно принимать в качестве независимых переменных p и T или V и T . Поэтому в химической термодинамике используются только два из четырех термодинамических потенциала: энергия Гельмгольца F и энергия Гиббса G . Особенно

удобно пользоваться энергией Гиббса, так как условия, в которых изменение этой функции дает полезную работу, являются обычными условиями для большого числа реакций. Очень важным является также то обстоятельство, что в момент равновесия именно p и T становятся равными во всей системе. Поэтому в качестве критерия равновесия и самопроизвольности процессов предпочитают пользоваться функцией G , а не F .

В случае самопроизвольного протекания процесса при $V, T = const$, $\Delta F < 0$, а при $p, T = const$, $\Delta G < 0$. При равновесном состоянии термодинамической системы $\Delta F = 0$ и $\Delta G = 0$.

В табл. 3.1 приведены условия протекания самопроизвольных процессов и критерии равновесия термодинамических систем.

Таблица 3.1

Условия протекания самопроизвольных процессов и критерии равновесия термодинамических систем

Система	Условия протекания самопроизвольного процесса ($\delta A_{\max} > 0$)	Критерий равновесия системы ($\delta A_{\max} = 0$)
Изолированная $\delta Q = 0$ ($U, V = const$)	$dS > 0$	$S = \max$ $dS = 0$
Изохорно-изотермическая ($V, T = const$)	$dF < 0$	$F = \min$ $dF = 0$
Изобарно-изотермическая ($p, T = const$)	$dG < 0$	$G = \min$ $dG = 0$

Таким образом, обобщая все сказанное об условиях равновесия термодинамических систем, можно считать, что для изолированных систем критерием равновесия может служить энтропия, которая при равновесии системы, достигнутом в результате протекания в ней необратимых процессов, принимает максимальное значение, а для неизолированных систем (систем, взаимодействующих с окружающей средой) критериями будут являться термодинамические потенциалы — энергия Гельмгольца (при $V, T = const$) и энергия Гиббса (при $p, T = const$), причем обе эти функции при достижении равновесия системы в результате протекания в ней обратимых, самопроизвольных изохорно-изотермических или изобарно-изотермических процессов, принимают минимальное значение.

3.4 РАСЧЕТ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ В ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Для определения результатов изменения состояния систем вследствие прохождения в них химических реакций требуется найти величину изменения соответствующей функции состояния, т. е. разность значений функций состояния, соответствующих конечному и начальному состояниям системы. Известно, что из всех функций состояния системы только энтропия,

благодаря третьему закону термодинамики, может быть определена по абсолютной величине, тогда как абсолютные значения внутренней энергии, энтальпии, энергии Гельмгольца и энергии Гиббса принципиально определены быть не могут. Однако все эти функции состояния могут быть определены *условными абсолютными значениями*. Неопределенные составляющие функции U и H равны значениям их при 0 К — U_0 и H_0 , причем H_0 практически мало отличается от U_0 . Можно показать, что и неопределенные составляющие функции F и G равны соответственно $F_0 = U_0$ и $G_0 = H_0$. На рис. 3.1 представлены значения всех функций, за вычетом соответствующих неопределённых постоянных, т. е. условные абсолютные значения (для отличия эти значения отмечены штрихами). Таким образом

$$\begin{aligned}U'_T &= U_T - U_0; H'_T = H_T - U_0; \\F'_T &= F_T - F_0; G'_T = G_T - G_0.\end{aligned}$$

Полагая $H_0 = U_0$, можно считать, что

$$U_0 = H_0 = F_0 = G_0.$$

Наличие этой неопределенной постоянной не сказывается как-нибудь существенно на результатах расчетов, так как практически всегда приходится пользоваться лишь изменениями функций, а не их абсолютными значениями.

Когда химический состав и фазовое состояние системы однозначно определены, термодинамические величины $H_{p,T}$, $G_{p,T}$, $S_{p,T}$, $C_{p(p,T)}$ и др., отнесенные к единице массы системы, называются *термодинамическими свойствами вещества системы*. Термодинамические свойства смесей известного химического и фазового состава могут быть вычислены, если известны термодинамические свойства индивидуальных химических веществ в достаточно широких пределах изменения температуры и давления. Термодинамические свойства индивидуальных веществ обычно относят к одному моллю соответствующего вещества и выражают в Дж·моль⁻¹ (мольная энтальпия, мольная энтропия, мольная энергия Гиббса и т. д.).

Находясь в контакте, различные вещества могут вступать друг с другом в химические реакции, в результате которых образуются новые вещества. При этом внутренняя энергия, теплоемкость, энергия Гиббса образующихся в результате реакции веществ, как правило, отличаются в большей или меньшей степени от значений соответствующей величины исходных веществ, рассматриваемых при той же температуре и давлении, что и конечные вещества. Разность между энтальпией, энтропией, теплоемкостью, энергией Гиббса конечных продуктов реакции и исходных веществ при неизменной температуре и давлении называется энтальпией, энтропией, теплоемкостью, энергией Гиббса соответствующей реакции при заданных значениях температуры и давления $\Delta_r H_{(p,T)}$, $\Delta_r S_{(p,T)}$, $\Delta_r C_{p(p,T)}$, $\Delta_r G_{(p,T)}$.

Если $X_{\text{нач.}}$ — термодинамическое свойство исходных веществ, вступающих в реакцию, и $X_{\text{кон.}}$ — то же термодинамическое свойство конечных продуктов реакции при той же температуре и давлении, то изменение этого свойства в результате реакции определяется как

$$\Delta_r X_{(p,T)} = X_{\text{прод.}(p,T)} - X_{\text{исх.}(p,T)}.$$

Таким образом, изменение тех или иных термодинамических свойств в результате прохождения химических реакций может быть вычислено по последнему соотношению, если известны соответствующие молярные термодинамические свойства всех компонентов реакции.

Перейдем к рассмотрению изменения энергии Гиббса при химической реакции. Расчет изменения функции G в химических реакциях можно проводить разными способами. Рассмотрим два из них.

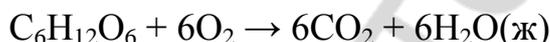
В первом способе расчета $\Delta_r G^0_{298}$ химических реакций используют стандартные молярные энергии Гиббса* образования веществ $\Delta_f G^0_{298}$. Понятно, что $\Delta_f G^0_{298}$ простых веществ равно нулю.

Используя $\Delta_f G^0_{298}$ можно рассчитать стандартное изменение энергии Гиббса ($\Delta_r G^0_{298}$) любой химической реакции. Эта величина равна разности стандартных энергий Гиббса для реакций образования продуктов и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta_r G^0_{298} = \sum \Delta_f G^0_{298} (\text{продукты}) - \sum \Delta_f G^0_{298} (\text{исходные вещества})$$

Пример 1. Рассчитать ($\Delta_r G^0_{298}$) важного биохимического процесса — реакции окисления глюкозы.

Решение:



$$\Delta_r G^0_{298} = 6\Delta_f G^0_{\text{CO}_2} + 6\Delta_f G^0_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})} - \Delta_f G^0_{\text{глюкоза}} - 6\Delta_f G^0_{\text{O}_2}$$

$$\Delta_r G^0_{298} = 6(-396,9) + 6(-238,1) - 913,1 = -2885,2 \text{ кДж/моль.}$$

В биологических системах такое большое количество энергии освобождается не сразу, а небольшими порциями в сложном ряду химических превращений.

Ответ: $\Delta_r G^0_{298} = -2885,2 \text{ кДж/моль.}$

Для расчета изменения энергий Гиббса реакций при температурах, отличающихся от стандартных, $\Delta_r G_T$, надо знать величины теплоемкостей участников реакции в интервале температур от 298 К до T . Расчетные соотношения получают следующим образом:

$$\Delta_r G_T = \Delta_r H_T - T\Delta_r S_T. \quad (3.26)$$

* Стандартная молярная энергия Гиббса образования соединения ($\Delta_f G^0_{298}$) равна изменению энергии Гиббса реакции образования 1 моля этого соединения из простых веществ, причем соединение и простые вещества рассматриваются в их стандартном состоянии при температуре 298 К.

Так как в соответствии с уравнениями (1.100) и (2.51)

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

и

$$\Delta_r S_T = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT,$$

то

$$\Delta_r G_T = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT. \quad (3.27)$$

Аналогичным образом можно получить выражение зависимости ΔF от температуры:

$$\Delta_r F_T = \Delta_r U_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_V dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_V}{T} dT. \quad (3.28)$$

Во *втором способе* используется соотношение (3.17), которое для конечных изменений имеет вид:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S.$$

Пример 2. Рассчитать $\Delta_r G_{298}^0$ для реакции



Решение. Известно, что стандартная энтальпия образования воды равна:

$$\Delta_r H_{298}^0 = -285800 \text{ Дж/моль.}$$

Используя табличные значения стандартных энтропий участников реакции и уравнение (2.50), получим:

$$\Delta_r S_{298}^0 = 69,9 - (126 + 1/2 \cdot 205) = -158,6 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$$

и

$$T \Delta_r S_{298}^0 = -47262 \text{ Дж/моль.}$$

Таким образом, найдем, что

$$\Delta_r G_{298}^0 = -285800 - (-47262) = -238538 \text{ Дж/моль.}$$

$$\text{Ответ: } \Delta_r G_{298}^0 = -238538 \text{ Дж/моль.}$$

Полученная отрицательная величина говорит о том, что в стандартных условиях эта реакция должна идти слева направо.

Для практического использования функций ΔF и ΔG полезно знать ответы на следующие вопросы:

1. Каковы различия между ΔF и ΔG химических реакций при $T = \text{const}$?

Из определений ΔF и ΔG следует, что

$$\Delta G = \Delta F + p\Delta V.$$

В реакциях в конденсированных средах (твердых и жидких) обычно изменением объема можно пренебречь ($\Delta V = 0$). Тогда $\Delta F = \Delta G$.

Если в реакциях участвуют газы и можно считать их идеальными, то

$$\Delta G = \Delta F + \Delta nRT.$$

При $\Delta n = 0$, т. е. когда реакция идет без изменения числа молей,

$$\Delta F = \Delta G.$$

2. Какие выводы можно сделать, получив значения термодинамических критериев возможности самопроизвольного протекания процессов?

Если термодинамика дает отрицательный ответ на вопрос о возможности самопроизвольного протекания процесса ($\Delta F > 0$ или $\Delta G > 0$), это означает, что без внешнего подвода энергии процесс невозможен. Процесс может самопроизвольно протекать только в обратном направлении.

Если термодинамика дает положительный ответ ($\Delta F < 0$ или $\Delta G < 0$), это говорит только о возможности протекания процесса. Но часто в реальных условиях такой процесс не идет. Например, для реакции образования CO_2 $\Delta_f G^0_{298} = -395,9$ кДж/моль. Но графит с кислородом при 298 К и $p = 1$ атм не реагирует.

Чтобы процесс шел, необходимо создать условия для увеличения скорости (нагрев, катализаторы и т. д.).

3. Может ли идти процесс, если $\Delta F > 0$ или $\Delta G > 0$?

Может, но не самопроизвольно. Для его проведения надо затратить энергию. Пример — процесс фотосинтеза, идущий в растениях под воздействием солнечной энергии. Другой пример — протекание реакций, характеризующихся $\Delta G > 0$, при сопряжении их с реакциями, для которых $\Delta G < 0$. При этом сумма величин ΔG для всех стадий процесса, включая сопряженные реакции, отрицательна. Например, для синтеза сахарозы из глюкозы и фруктозы:



$\Delta_f G^0_{298} = 21$ кДж/моль и, следовательно, прямая реакция самопроизвольно протекать не может. Вместе с тем, известно, что в природе этот процесс происходит. Сопряженной реакцией в этом случае является гидролиз аденозинтрифосфата (АТФ) с образованием АДФ и фосфорной кислоты (Ф):



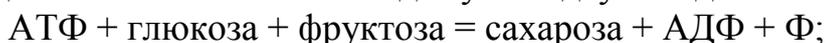
Сопряжение осуществляется путем образования в качестве промежуточного соединения глюкозо-1-фосфата. Реакция идет в 2 стадии:

1 стадия: $\text{АТФ} + \text{глюкоза} \rightarrow \text{глюкозо-1-Ф} + \text{АДФ};$

$$\Delta_f G^0_{298} = -29,4 \text{ кДж/моль.}$$

2 стадия: $\text{Глюкозо-1-Ф} + \text{фруктоза} \rightarrow \text{сахароза} + \text{Ф}; \quad \Delta_f G^0_{298} = 0.$

Так как изменение G является величиной аддитивной, суммарный процесс можно записать в виде суммы двух стадий:



$$\Delta_r G^0_{298} = -29,4 \text{ кДж/моль.}$$

Такое сопряжение типично для многих биологических реакций.

В живых организмах освобожденная при окислении глюкозы энергия не сразу расходуется в различных процессах жизнедеятельности, а запасается впрок в различных соединениях, богатых энергией, таких как эфиры фосфорной кислоты (АТФ, АДФ, креатин- и аргининфосфаты и др.).

4. В каких случаях ΔH (или ΔU) является критерием самопроизвольности процесса?

В общем случае критерием самопроизвольности является величина ΔG (или ΔF) процесса.

Так как $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (или $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$), то при $\Delta S = 0$ (в изоэнтропийных условиях) $\Delta G = \Delta H$ (или $\Delta F = \Delta U$). В этом случае ΔH (или ΔU) является критерием самопроизвольности процесса. При этом самопроизвольно идут экзотермические реакции ($\Delta H < 0$, $\Delta U < 0$).

5. В каких случаях ΔS является критерием самопроизвольности процесса?

Рассуждения аналогичны приведенным в п. 4.

Так как $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (или $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$), то при отсутствии тепловых эффектов реакций ($\Delta H = 0$, $\Delta U = 0$) $\Delta G = -T\Delta S$ (или $\Delta F = -T\Delta S$). В этом случае ΔS является критерием самопроизвольности процесса. При этом самопроизвольно идут процессы с ростом энтропии ($\Delta S > 0$), т. е. процессы, связанные с разложением веществ, их деструкцией, дезагрегацией.

6. Каковы условия самопроизвольного протекания экзотермических реакций ($\Delta H < 0$, $\Delta U < 0$)?

Выберем для определенности изобарные условия протекания экзотермических реакций: $\Delta H < 0$. При этом возможность условия самопроизвольного протекания реакции определяется знаком $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Рассмотрим, как меняется знак ΔG при варьировании величины ΔS .

а) Если $\Delta S > 0$, то $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$. Процесс идет самопроизвольно.

б) Если $\Delta S = 0$, то $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$. Процесс идет самопроизвольно.

в) Если $\Delta S < 0$, то $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ может иметь различные знаки в зависимости от абсолютной величины $T\Delta S$:

$\Delta H > T\Delta S$. При этом $\Delta G < 0$. Процесс идет самопроизвольно.

$\Delta H = T\Delta S$. При этом $\Delta G = 0$. Состояние равновесия.

$\Delta H < T\Delta S$. При этом $\Delta G > 0$. Процесс не идет самопроизвольно слева направо.

Таким образом, экзотермические реакции термодинамически запрещены только при значительном уменьшении энтропии, например, в некоторых процессах структурирования, образования дополнительных связей и т. д.

7. Каковы условия самопроизвольного протекания эндотермических реакций ($\Delta H > 0$)?

Выберем для определенности изобарные условия протекания эндотермических реакций: $\Delta H > 0$. При этом возможность условия самопроизвольного протекания реакции определяется знаком $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Как и в предыдущем случае, рассмотрим, как меняется знак ΔG при варьировании величины ΔS .

а) Если $\Delta S > 0$, то $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ может иметь различные знаки в зависимости от абсолютной величины $T\Delta S$:

$\Delta H < T\Delta S$. При этом $\Delta G < 0$. Процесс идет самопроизвольно.

$\Delta H = T\Delta S$. При этом $\Delta G = 0$. Состояние равновесия.

$\Delta H > T\Delta S$. При этом $\Delta G > 0$. Процесс не идет самопроизвольно слева направо.

б) Если $\Delta S = 0$, то $\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$. Процесс не идет самопроизвольно слева направо.

в) Если $\Delta S < 0$, то $\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$. Процесс не идет самопроизвольно слева направо.

Таким образом, эндотермические реакции идут самопроизвольно только при значительном увеличении энтропии в реакции, например, в процессах разложения, деструкции, дезагрегации.

8. Как влияет повышение температуры на ΔU , ΔH , ΔS , ΔG и ΔF химических реакций?

а) Зависимость ΔU от температуры выражается уравнением Кирхгофа (1.103):

$$\Delta_r U_T = \Delta_r U_{298}^0 + \Delta_r C_V (T - 298).$$

С ростом температуры величина ΔU растет при $\Delta C_V > 0$ и падает при $\Delta C_V < 0$. При $\Delta C_V = 0$ величина ΔU не зависит от температуры.

б) Зависимость ΔH от температуры выражается уравнением Кирхгофа (1.102):

$$\Delta_r H_T = \Delta_r H_{298}^0 + \Delta_r C_p (T - 298).$$

С ростом температуры величина ΔH растет при $\Delta C_p > 0$ и падает при $\Delta C_p < 0$. При $\Delta C_p = 0$ величина ΔH не зависит от температуры.

в) Зависимость ΔS от температуры выражается уравнением (2.52):

$$\Delta_r S_T = \Delta_r S^0 + \Delta_r C_p \ln \frac{T}{298}.$$

С ростом температуры ΔS растет при $\Delta C_p > 0$ и падает при $\Delta C_p < 0$. При $\Delta C_p = 0$ величина ΔS не зависит от температуры.

г) Зависимость ΔF от температуры выражается уравнением (3.28):

$$\Delta_r F_T = \Delta_r U_{298}^0 - T\Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_V dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_V}{T} dT.$$

Часто можно пренебречь двумя последними слагаемыми из-за их незначительной величины по сравнению с первыми двумя слагаемыми:

$$\Delta_r F_T \approx \Delta_r U_{298}^0 - T\Delta_r S_{298}^0.$$

Приближенно можно заключить, что с ростом температуры ΔF растет при $\Delta S < 0$ и падает при $\Delta S > 0$. При $\Delta S = 0$ величина ΔF не зависит от температуры.

д) Зависимость ΔG от температуры выражается уравнением (3.27):

$$\Delta_r G_T = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT.$$

Часто можно пренебречь двумя последними слагаемыми из-за их меньшей величины по сравнению с первыми двумя слагаемыми:

$$\Delta_r G_T \approx \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0.$$

Приближенно можно заключить, что с ростом температуры ΔG растет при $\Delta S < 0$ и падает при $\Delta S > 0$. При $\Delta S = 0$ величина ΔG не зависит от температуры.

3.5 СВЯЗЬ МЕЖДУ ЭНЕРГИЕЙ ГЕЛЬМГОЛЬЦА И ЭНЕРГИЕЙ ГИББСА

По определению

$$G = H - TS; F = U - TS; H = U + pV.$$

Отсюда следует:

$$G = U + pV - TS, \text{ или } G = F + pV. \quad (3.29)$$

Если $p = const$, а V — нет, то продифференцировав и затем проинтегрировав соотношение (3.29), получим:

$$dG = dF + p dV \text{ и } \Delta G = \Delta F + p \Delta V, \quad (3.30)$$

где $p \Delta V$ — работа расширения.

Если в реакции участвуют идеальные газы, то из уравнения Менделеева–Клапейрона получаем:

$$p \Delta V = \Delta n RT,$$

откуда

$$\Delta G = \Delta F + \Delta n RT, \quad (3.31)$$

где Δn — изменение числа молей газообразных веществ в результате реакции. Если в реакции не участвуют газообразные вещества, то в этом случае $\Delta V = 0$. Для таких реакций, а также если $\Delta n = 0$, можно записать (для $p = 1$ атм):

$$\Delta G^0 = \Delta F^0. \quad (3.32)$$

Таким образом, изменение стандартной энергии Гиббса равно изменению стандартной энергии Гельмгольца для реакций, протекающих в твердой фазе или в растворе или без изменения числа молей газообразных веществ.

3.6 ПОЛНЫЕ И ЧАСТНЫЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ ДЛЯ ЗАКРЫТЫХ СИСТЕМ ПОСТОЯННОГО СОСТАВА

Выясним, как зависят термодинамические потенциалы от тех переменных, при которых потенциалы определяют состояние равновесия системы. Для этого нужно преобразовать выражение для потенциала таким образом, чтобы можно было получить уравнения, выражающие зависимость dU от S и V , dH от S и p , dF от V и T , dG от p и T .

*Характеристической** в термодинамике называют такую функцию состояния, которая вместе со своими частными производными по соответствующим независимым переменным позволяет в явном виде выразить все термодинамические свойства системы (температуру, давление, объем и др.). Эти независимые переменные называют *естественными*. Рассмотренные выше термодинамические потенциалы (U , H , F , G) являются именно такими функциями: их частные производные по соответствующим естественным переменным равны тому или иному параметру состояния системы.

Зависимость термодинамических потенциалов от их естественных переменных описывается *основными уравнениями термодинамики* — *фундаментальными уравнениями Гиббса*.

Наличие связи между термодинамическими потенциалами и другими свойствами системы, в частности, теми, которые поддаются прямому измерению, позволяет относительно легко находить числовые значения потенциалов. Это в свою очередь дает возможность широко использовать потенциалы в различных термодинамических расчетах.

Приступим к рассмотрению внутренней энергии как характеристической функции. Напомним, что первый закон термодинамики можно записать так:

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

Если изменение осуществляется обратимо, то при отсутствии любого другого вида работы, кроме pV — работы, $\delta A_{\text{обр}}$ можно заменить на pdV , $\delta Q_{\text{обр}}$ — на TdS . Отсюда

$$dU_{\text{обр}} = TdS - pdV.$$

Последнее уравнение применимо к обратимым изменениям индивидуального вещества, не связанным с изменением химической природы системы. Но dU — это полный дифференциал и не зависит от пути. Поэтому $dU_{\text{обр}} = dU_{\text{необр}}$. Следовательно, это уравнение справедливо также для dU с индексом «необр.», т. е. оно применимо безотносительно к тому, обратимо или необратимо осуществляется изменение, и, следовательно, для *любого изменения*

$$dU = TdS - pdV. \quad (3.33)$$

* Понятие «характеристичность» связано с определенным набором переменных. Функция, характеристическая для одного набора переменных, перестает быть таковой при другом наборе.

Это уравнение называется первым основным уравнением термодинамики (the master equation) для *закрытой системы постоянного состава*, которая может совершать только работу расширения.

Уравнение (3.33) связывает между собой пять переменных величин (U , T , S , p и V), характеризующих состояние системы. Для определения состояния простейшей термодинамической системы достаточно двух независимых переменных. Поэтому для решения конкретной задачи необходимо определить еще три параметра, входящих в уравнение (3.33). Для этого, кроме уравнения (3.33), следует иметь еще два уравнения, одно из которых может быть уравнением состояния, второе — соотношение между параметрами или функциями состояния, вытекающее из свойств рассматриваемой системы. Второе уравнение содержит новую функцию состояния системы (например, $H = U + pV$). Таким образом, в трех уравнениях будет содержаться пять переменных величин, и так как две из них могут быть выбраны произвольно, то остальные три можно найти путем совместного решения этих уравнений.

Из обобщенного уравнения первого и второго законов термодинамики следует, что внутреннюю энергию U целесообразно рассматривать как функцию S и V : $U = f(S, V)$, поскольку в этом случае выражение (3.33), представляющее собой полный дифференциал функции состояния U , приводит к простым значениям частных производных.

Математическим следствием зависимости U от S и V является то, что dU можно связать с изменением S и V соотношением

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \cdot dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \cdot dV. \quad (3.34)$$

Это выражение можно уподобить термодинамическому выражению (3.33). Таким образом,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T, \quad (3.35)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p. \quad (3.36)$$

Из уравнений (3.35) и (3.36) следует, что производная внутренней энергии по энтропии при постоянном объеме равна температуре, а производная U по объему при постоянной энтропии — давлению со знаком минус. При других переменных нельзя получить столь простого выражения свойств системы, т. е. T и p , через производные U . Следовательно, для внутренней энергии объем и энтропия — естественные переменные, при которых она является характеристической функцией.

Таким образом, *через производные термодинамического потенциала U (по естественным переменным V и S) определяются недостающие параметры состояния системы T и p .*

Рассмотрим теперь энтальпию. По определению

$$H = U + pV.$$

Если продифференцировать H :

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

и заменить dU соотношением (3.33), получим выражение для полного дифференциала энтальпии

$$dH = TdS - pdV + pdV + Vdp = TdS + Vdp,$$

или

$$dH = TdS + Vdp. \quad (3.37)$$

Соотношение (3.37) представляет собой новое основное уравнение термодинамики, из которого следует, что энтальпия является функцией двух переменных — S и p : $H = f(S, p)$.

Математическим следствием зависимости H от S и p является то, что dH можно связать с изменением S и p соотношением

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \cdot dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S \cdot dp. \quad (3.38)$$

Это соотношение можно уподобить термодинамическому уравнению (3.37). Откуда,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T, \quad (3.39)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = V. \quad (3.40)$$

Следовательно, *через первые производные термодинамического потенциала H определяются недостающие параметры состояния системы T и V по независимым переменным p и S .*

Таким образом, энтальпия является характеристической функцией при переменных энтропии и давлении.

Для нахождения полного дифференциала функции F продифференцируем уравнение $F = U - TS$:

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

После подстановки в последнее уравнение вместо dU соотношения (3.33) получим:

$$dF = TdS - pdV - TdS - SdT = -SdT - pdV,$$

или

$$dF = -pdV - SdT. \quad (3.41)$$

Соотношение (3.41) представляет собой еще одно основное уравнение термодинамики, согласно которому энергия Гельмгольца является функцией двух переменных — V и T : $F = f(V, T)$.

Полный дифференциал функции F имеет вид:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \cdot dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \cdot dT. \quad (3.42)$$

Из сопоставления уравнений (3.41) и (3.42) следует, что

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p, \quad (3.43)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S. \quad (3.44)$$

Видно, что по функции F и ее первым производным при независимых параметрах T и V можно определить недостающий параметр p и функцию S .

Обсудив некоторые простые подходы к основным уравнениям термодинамики для внутренней энергии, энтальпии и энергии Гельмгольца, можно применить тот же метод к функции Гиббса. Это важно по той причине, что дальнейшее обсуждение химических равновесий будет основано на свойствах G .

Первое основное уравнение комбинируется с определением G , а затем выводится новое основное уравнение тем же путем, что и основное уравнения для U , H и F .

Ранее (уравнение (3.17)) функция Гиббса была определена как

$$G = H - TS.$$

При изменениях в системе G может измениться, поскольку могут измениться H , T и S . Для бесконечно малых изменений каждого параметра

$$dG = dH - TdS - SdT.$$

Так как

$$H = U + pV,$$

то

$$dH = dU + pdV + Vdp.$$

Вместо dU подставим его значение для обратимого процесса:

$$dU = TdS - pdV.$$

Комбинируя все части, получаем:

$$dG = TdS - pdV + pdV + Vdp - TdS - SdT,$$

или

$$dG = Vdp - SdT. \quad (3.45)$$

Это и есть новое основное уравнение.

Как видно из уравнения (3.45), G наиболее чувствительна к изменению p и T , что записывается как $G = f(p, T)$. Откуда полный дифференциал функции G имеет вид:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \cdot dp - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \cdot dT. \quad (3.46)$$

Из этого следует, что G — очень важный параметр для химии, поскольку давление и температура являются переменными, которые обычно можно контролировать. Вероятно, G отражает первый и второй законы термодинамики способом, наиболее удобным для химического применения.

Раз для G имеется соотношение (3.45), можно сделать некоторые заключения. Те же предпосылки, которые привели к уравнениям (3.35) и (3.36), в данном случае приводят к соотношениям

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S, \quad (3.47)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V, \quad (3.48)$$

которые показывают, как изменяется функция Гиббса с температурой и давлением (рис. 3.2).

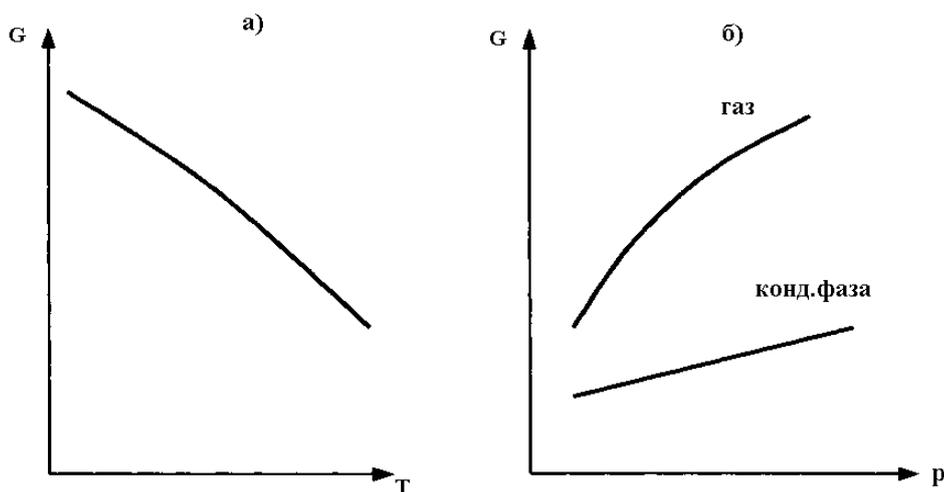


Рис. 3.2. Зависимость энергии Гиббса:
a — от температуры при $p = const$; *б* — от давления при $T = const$

Уравнение (3.47) показывает, что, поскольку S всегда положительна, G уменьшается с повышением температуры при постоянном давлении. Причем G уменьшается сильнее, если энтропия состояния больше.

В качестве примера применения соотношения (3.47) рассмотрим испарение жидкости. В точке кипения пар и жидкость находятся в равновесии, и поэтому $\Delta G = G_{\text{пар}} - G_{\text{ж}} = 0$. При небольшом повышении температуры $G_{\text{пар}}$ уменьшается сильнее, чем $G_{\text{ж}}$, так как пар имеет большую энтропию, чем жидкость. Таким образом, ΔG изменяется от нуля до некоторой отрицательной величины. Следовательно, когда температура поднимается немного выше температуры кипения, естественным, самопроизвольным направлением изменения является переход от жидкости к пару (ΔG отрицательно).

Температурную зависимость, задаваемую уравнением (3.47), можно выразить другим способом, в котором необходимо знать лишь энтальпию системы. Чтобы получить такое уравнение, заменим S в соотношении (3.17) на ее значение из (3.47). Тогда получим

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p. \quad (3.49)$$

Очевидно, что если система переходит из состояния 1 (реагенты) в состояние 2 (продукты), то (3.49) можно записать для изменения энергии Гиббса:

$$\Delta_r G = \Delta_r H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p. \quad (3.50)$$

Постоянство p в уравнении (3.50) означает, что производная берется при постоянном давлении в двух различных состояниях, давления которых могут и различаться, т. е.

$$(\partial \Delta G / \partial T)_p = (\partial G_2 / \partial T)_{p_2} - (\partial G_1 / \partial T)_{p_1}.$$

Уравнения (3.49) и (3.50) известны под названием «уравнения Гиббса–Гельмгольца». Преобразуем уравнение (3.50) в более явную и удобную форму. Сделаем перегруппировку и разделим обе части уравнения на T^2

$$\frac{(\partial \Delta_r G / \partial T)_p}{T} - \frac{\Delta_r G}{T^2} = \frac{\Delta_r H}{T^2}, \text{ или } \left\{ \frac{\partial(\Delta_r G/T)}{\partial T} \right\}_p = \frac{\Delta_r H}{T^2}, \quad (3.51)$$

где $\Delta_r H$ — энтальпия реакции. Важность данного уравнения заключается в том, что оно показывает, как по энтальпии реакции предсказать, будет ли повышение температуры способствовать одному направлению реакции или другому.

Для реакции, протекающей при двух разных температурах T_1 и T_2 , уравнение (3.51) принимает вид:

$$\left[\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T} \right]_p = \frac{\Delta G_{T_2}/T_2 - \Delta G_{T_1}/T_1}{T_2 - T_1} = \frac{\Delta H_{T_2}}{T_1^2}.$$

Следовательно,

$$\Delta G_{T_2} = T_2/T_1 \cdot \Delta G_{T_1} - \left[\frac{T_2 - (T_2 - T_1)}{T_1^2} \right] \cdot \Delta H_{T_1}. \quad (3.52)$$

Это уравнение показывает, что повышение температуры ($T_2 > T_1$) приведет к более отрицательному значению ΔG_{T_2} , если $\Delta H > 0$, т. е. повышение температуры приведет в данном случае к тому, что реакция в прямом направлении будет термодинамически более предпочтительной.

Если же $\Delta H < 0$, то при $T_2 > T_1$ $\Delta G_{T_2} > \Delta G_{T_1}$, т. е. повышение температуры в данном случае приведет к тому, что реакция в прямом направлении будет термодинамически менее предпочтительной.

Уравнение (3.48) показывает, что знание объема системы достаточно для предсказания зависимости G от давления. Поскольку V должен быть положительным, G возрастает в изотермическом процессе с увеличением давления в системе. Рассмотрим *обратимое* превращение одного моля идеального газа *при постоянной температуре* и при изменении давления от p_1 до p_2 . Изменение энергии Гиббса составляет

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \int_1^2 V dp.$$

Газ предполагается идеальным, следовательно,

$$V = RT/p,$$

откуда

$$\Delta G = RT \int_{p_1}^{p_2} dp/p = RT \ln p_2/p_1.$$

Изменение энергии Гиббса при обратимом изотермическом переходе одного моля идеального газа от давления p_1 к давлению p_2 запишется в виде

$$\Delta G = RT \ln p_{\text{конечн.}}/p_{\text{начальн.}} \quad (3.53)$$

Это выражение для изменения энергии Гиббса справедливо и для необратимого изотермического процесса, так как энергия Гиббса — функция состояния; это значит, что начальные и конечные состояния для этих двух процессов одинаковы. Если начальное давление равно 1 атм (101325 н/м^2), т. е. давлению соответствующему стандартному состоянию, то при температуре T будем иметь

$$\Delta G = G_T^p - G_T^0 = RT \ln p/1. \quad (3.54)$$

где G_T^0 — энергия Гиббса одного моля газа в стандартных условиях при температуре T . Следовательно, энергия Гиббса моля идеального газа при температуре T и давлении p равна*

$$G_T^p = G_T^0 + RT \ln p. \quad (3.55)$$

Таким образом, энергия Гиббса моля идеального газа при температуре 298 К и давлении 2 атм составит

$$G_{298}^{2 \text{ атм}} = G_{298}^0 + 8,31 \cdot 298 \cdot \ln 2 = G_{298}^0 + 1716 \text{ Дж/моль.}$$

* Для n молей получим следующее соотношение: $G_T^p = nG_T^0 + nRT \ln p$.

При переходе моля идеального газа от давления 1 атм к давлению 2 атм изменение энергии Гиббса положительно:

$$\Delta G = G_T^{2 \text{ атм}} - G_T^0 = 1716 \text{ Дж/моль.}$$

Этот процесс не может быть самопроизвольным; действительно, газ никогда самопроизвольно не сжимается.

Обратный процесс (понижение давления идеального газа от 2 атм до 1 атм) сопровождается изменением энергии Гиббса

$$\Delta G = G_T^0 - G_T^{2 \text{ атм}} = -1716 \text{ Дж/моль,}$$

которое отрицательно, расширение газа — самопроизвольный процесс.

В обычных лабораторных экспериментах и в биохимических системах G не чувствительна к небольшим изменениям давления.

Таким образом, мы получили четыре эквивалентные формы основного уравнения термодинамики (уравнения (3.33), (3.37), (3.41) и (3.45)), которое объединяет первый и второй законы термодинамики. Эти уравнения записаны в упрощенном виде — *только для закрытых систем постоянно-го состава, в которых совершается только механическая работа.*

В табл. 3.2 приведены характеристические функции и их первые производные.

Таблица 3.2

Характеристические функции и их первые производные

Независимые переменные	Характеристические функции	Выражения для работы через характеристические функции	Частные производные характеристических функций
V, S	Внутренняя энергия U	$A'_{\max_V} = U_1 - U_2 = -\Delta U$	$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$ $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$
p, S	Энтальпия $H = U + pV$	$A'_{\max_p} = H_1 - H_2 = -\Delta H$	$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$ $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T$
T, V	Энергия Гельмгольца (изохорно-изотермический потенциал) $F = U - TS$	$A'_{\max_V} = F_1 - F_2 = -\Delta F$	$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$ $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$
p, T	Энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал) $G = H - TS$	$A'_{\max_V} = G_1 - G_2 = -\Delta G$	$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$ $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$

Из основных уравнений термодинамики для закрытых систем постоянного состава, в которых совершается только механическая работа (3.33), (3.37), (3.41), (3.45), следует, что для таких систем существуют следующие функциональные зависимости: $U = f(S, V)$, $H = f(S, p)$, $F = f(T, V)$, $G = f(T, p)$. Эти зависимости означают, что состояние закрытых систем постоянного состава может быть полностью описано не только параметрами p , V , T , но также параметрами U , S , V , или H , S , p , или F , T , V , или G , T , p , причем для систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, только два параметра (естественные переменные) из трех независимы.

Если известна какая-либо из величин U , H , F , G , выраженная через свои естественные переменные, то через эту величину и ее частные производные по параметрам состояния могут быть выражены все остальные термодинамические величины. Пусть, например, известна зависимость внутренней энергии системы U от объема и энтропии системы. Тогда соотношения $(\partial U/\partial S)_V = T$, $-(\partial U/\partial V)_S = p$ позволяют выразить температуру и давление системы через производные U по S и U по V . Так, энергия Гельмгольца согласно (3.11) и (3.35) выразится в виде $F = U - (\partial U/\partial S)_V S$, а энергия Гиббса согласно (3.17), (3.35) и (3.36) — в виде $G = U - (\partial U/\partial S)_V S - (\partial U/\partial V)_S V$.

Свойство характеристичности термодинамической функции проиллюстрировано на рис. 3.3, где показано, как с помощью энергии Гиббса и ее частных производных по p , T могут быть выражены остальные термодинамические свойства системы.

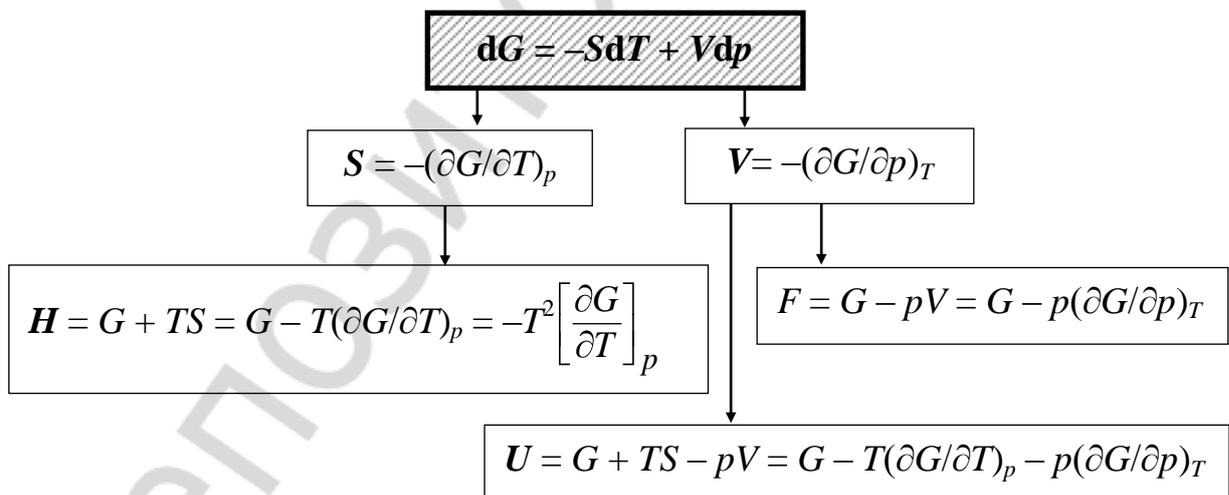


Рис. 3.3. Связь между характеристической функцией — энергией Гиббса и другими термодинамическими функциями

Приведенные на рис. 3.3 соотношения применимы как для расчета энергии Гиббса по известным свойствам системы, так и для решения обратной задачи — определения свойств системы по известным значениям энергии Гиббса.

3.7 ПОЛНЫЕ И ЧАСТНЫЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ ДЛЯ СИСТЕМ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

Равновесное состояние закрытых систем постоянного состава определяется заданием каких-нибудь двух независимых параметров состояния (например, S и V , S и p , T и V , T и p). Так, из уравнения $dG = Vdp - SdT$ (3.45) следует, что если давление и температура системы поддерживаются постоянными (так что $dp = 0$ и $dT = 0$), функция Гиббса не может измениться. Однако если в системе изменяется состав и масса компонентов, что имеет место при химических реакциях, то это неизбежно должно сказаться на запасе энергии системы. Поэтому для однозначного определения состояния многокомпонентной системы переменного состава необходимо помимо двух независимых термодинамических параметров состояния задать еще ряд дополнительных параметров, полностью определяющих ее химический состав. Для этого достаточно задать содержание в системе всех образующих ее компонентов. В химической термодинамике состав многокомпонентных систем принято определять числом молей n_i каждого из образующих их компонентов.

Таким образом, состояние k -компонентной системы будет определено, если помимо двух независимых термодинамических параметров состояния будут еще заданы значения k параметров n_1, n_2, \dots, n_k , равных числам молей каждого из компонентов системы (k — число различных компонентов). В силу этого функциональные зависимости для термодинамических потенциалов закрытых систем постоянного состава при переходе к многокомпонентным системам переменного состава должны быть обобщены и записаны с учетом дополнительных параметров состояния:

$$\left. \begin{aligned} U &= f(S, V, n_1, n_2, \dots, n_k), \\ H &= f(S, p, n_1, n_2, \dots, n_k), \\ F &= f(T, V, n_1, n_2, \dots, n_k), \\ G &= f(p, T, n_1, n_2, \dots, n_k), \end{aligned} \right\} \quad (3.56)$$

вследствие чего полные дифференциалы термодинамических потенциалов многокомпонентной системы запишутся в виде

$$\left. \begin{aligned} dU &= (\partial U / \partial S)_{V,n} \cdot dS + (\partial U / \partial V)_{S,n} \cdot dV + \sum_{i=1}^k (\partial U / \partial n_i)_{V,S,n_i} \cdot dn_i, \\ dH &= (\partial H / \partial S)_{p,n} \cdot dS + (\partial H / \partial p)_{S,n} \cdot dp + \sum_{i=1}^k (\partial H / \partial n_i)_{p,S,n_i} \cdot dn_i, \\ dF &= (\partial F / \partial T)_{V,n} \cdot dT + (\partial F / \partial V)_{T,n} \cdot dV + \sum_{i=1}^k (\partial F / \partial n_i)_{V,T,n_i} \cdot dn_i, \\ dG &= (\partial G / \partial T)_{p,n} \cdot dT + (\partial G / \partial p)_{T,n} \cdot dp + \sum_{i=1}^k (\partial G / \partial n_i)_{p,T,n_i} \cdot dn_i, \end{aligned} \right\} \quad (3.57)$$

где индекс n означает, что при дифференцировании число всех компонентов k остается постоянным, а индекс n_i показывает, что постоянны все n , кроме n_i , по которому производится дифференцирование.

Уравнения (3.57) представляют собой обобщение уравнений (3.33), (3.37), (3.41) и (3.45) на многокомпонентные системы переменного состава. От них они отличаются наличием сумм по всем компонентам системы, содержащим дифференциалы n_i . Все эти суммы представляют собой одну и ту же величину — *элементарную работу обратимого процесса, затрачиваемого на бесконечно малое изменение состава системы*. Поэтому, используя соотношения (3.33), (3.37), (3.41), (3.45), уравнения (3.57) могут быть записаны в виде фундаментальных уравнений Гиббса для многокомпонентных систем переменного состава:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i, \quad (3.58)$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i, \quad (3.59)$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i, \quad (3.60)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i, \quad (3.61)$$

где химический потенциал μ_i

$$\mu_i = (\partial U / \partial n)_{V,S,n_i} = (\partial H / \partial n_i)_{p,S,n_i} = (\partial F / \partial n_i)_{V,T,n_i} = (\partial G / \partial n_i)_{p,T,n_i} \quad (3.62)$$

характеризует приращение соответствующего термодинамического потенциала при изменении количества данного вещества и постоянстве естественных переменных и количеств остальных веществ.

Величина μ_i , определяемая соотношениями (3.62), называется *химическим потенциалом* i -го компонента системы. Химический потенциал μ_i имеет смысл изменения энергии системы, вызываемого изменением числа молей i -го компонента на единицу при неизменных прочих параметрах состояния системы. Соблюдение условий, требуемых этим определением, может быть достигнуто, если, например, к весьма большому объему раствора данной концентрации при постоянных давлении и температуре добавить 1 моль какого-либо компонента. В этом случае концентрация раствора практически не изменится, и соответствующее изменение свойства раствора будет парциальной мольной величиной добавленного компонента.

Химический потенциалом i -го компонента гомогенной системы или фазы гетерогенной системы равен частной производной от любого из тер-

модинамических потенциалов системы (фазы) по числу молей n_i этого компонента при постоянных значениях числа молей остальных компонентов и термодинамических переменных, определяющих данный термодинамический потенциал.

Химический потенциал по определению — удельная величина. Это видно из применяемой для него единицы измерения (Дж/моль), поэтому его следует рассматривать как интенсивное свойство. Таким образом, химический потенциал нельзя связывать с количеством вещества или его концентрацией в системе. Дело в том, что связь между химическим потенциалом и концентрацией какого-нибудь вещества может существенно изменяться в зависимости от присутствия в системе других веществ. Поэтому, например, соотношение концентраций какого-либо вещества в двух несмешивающихся между собой жидкостях не определяет соотношение его химических потенциалов в этих фазах.

Химический потенциал называют также *парциальным мольным потенциалом** и обозначают в случае изобарно-изотермического потенциала \bar{G}_i . Для изобарно-изотермического потенциала, по определению $\bar{G}_i = \mu_i$.

В общем случае значения химического потенциала (парциальной мольной энергии Гиббса) вещества, находящегося в составе смеси, и мольной энергии Гиббса того же вещества, взятого в чистом виде, могут существенно различаться.

Таким образом, имеется принципиальная разница между химическим потенциалом (парциальной мольной энергией Гиббса) и мольной энергией Гиббса. Мольная энергия Гиббса G_m характеризует только чистое индивидуальное вещество, а химический потенциал μ — вещество, входящее в состав гомогенной многокомпонентной системы. Заметим, что химический потенциал, подобно температуре и давлению, есть интенсивная величина (т. е. зависит от параметров состояния и состава гомогенной системы, но не зависит от ее массы), тогда как энергия Гиббса — величина экстенсивная. Только в идеальных многокомпонентных системах (смесь идеальных газов, идеальные растворы) свойства каждого из компонентов могут считаться независимыми от содержания в них других компонентов, ввиду чего свойства компонентов идеальных многокомпонентных систем могут считаться идентичными со свойствами соответствующих индивидуальных веществ.

Перейдем к более подробному анализу зависимости свойств многокомпонентных систем от их состава. Рассмотрим какое-либо свойство L (например, S , U , H , F , G) химических веществ. Для индивидуальных ве-

* Г. Льюис назвал парциальной мольной величиной компонента частную производную от какой-либо экстенсивной величины по числу молей этого компонента в системе при постоянных давлении, температуре и числах молей остальных компонентов.

ществ величина этого свойства зависит только от термодинамических параметров x и y (например, p и T), тогда как для многокомпонентной системы она кроме термодинамических параметров будет зависеть и от ее состава. Если известно *суммарное свойство* $L = f(x, y, n_1, n_2, \dots, n_k)$ *всей многокомпонентной системы*, то величина соответствующего свойства ее i -го компонента L_i^* определяется соотношением

$$L_i^* = (\partial L / \partial n_i)_{x, y, n_j} \quad (3.63)$$

и называется *парциальной мольной величиной свойства L i -го компонента системы* (парциальным мольным объемом, парциальной мольной энтропией, парциальной мольной энергией Гиббса и т. д.). Сравнивая (3.62) и (3.63), можем сказать, что для многокомпонентной системы, находящейся в условиях постоянства V и S , химический потенциал i -го компонента является парциальной мольной внутренней энергией системы U_i^* , в условиях постоянства p и S — парциальной мольной энтальпией системы H_i^* , в условиях постоянства T и V — парциальной мольной энергией Гельмгольца F_i^* и, наконец, в условиях постоянства T и p — парциальной мольной энергией Гиббса G_i^* .

Парциальная мольная величина L_i^* i -го компонента показывает, насколько изменится величина свойства L *всей системы*, если число молей i -го компонента изменится на единицу при неизменных прочих параметрах состояния системы $(x, y, n_1, n_2, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}, n_k)$.

Наиболее наглядно представляемой парциальной мольной величиной является *парциальный мольный объем*.

Вообразим бесконечно большой объем воды. Когда к нему добавляют еще 1 моль воды, он увеличивается на 18 см^3 . Эта величина есть объем одного моля чистого i -го компонента, т. е. *мольный объем чистой воды*. Теперь предположим, что 1 моль воды добавлен к большому объему чистого этанола. Найдено, что при этом объем увеличивается только на 14 см^3 . Этот результат отражает тот факт, что силы притяжения между молекулами воды и этанола отличаются от сил притяжения, действующих между молекулами в каждом растворителе. Другими словами, мольный объем воды зависит от окружения ее молекул. В нашем примере так много этанола и так мало воды, что каждая молекула воды окружена чистым этанолом. 14 см^3 — это объем, занимаемый одним молем воды, когда каждая молекула окружена бесконечно протяженным объемом этанола. Этот объем есть *парциальный мольный объем воды в чистом этаноле* (рис. 3.4).

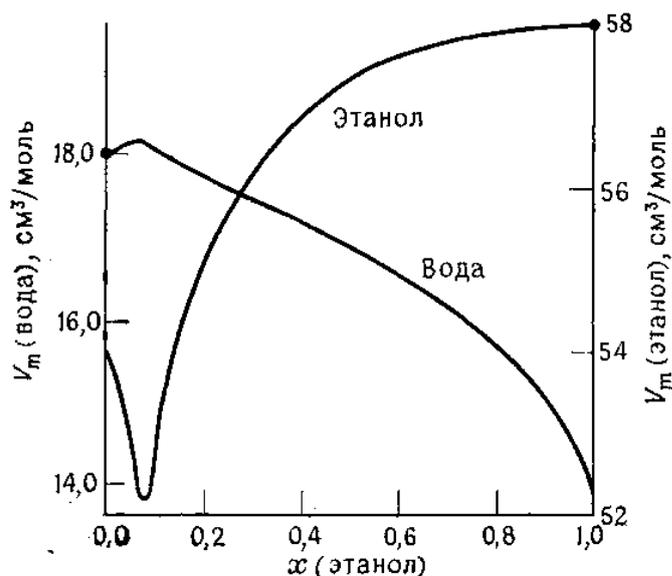


Рис. 3.4. Парциальные мольные объемы воды и этанола в водном этаноле

Физический смысл парциального мольного объема вещества в растворе некоторого состава может быть определен как увеличение объема, происходящее, когда 1 моль этого вещества добавляется к бесконечно большому объему раствора. Если Δn_A — добавленное количество вещества A , а ΔV — наблюдаемое увеличение объема, то

$$\Delta V = V_{A,m}(x_A, x_B) \cdot \Delta n_A, \quad (3.64)$$

где $V_{A,m}(x_A, x_B)$ — парциальный мольный объем A , когда раствор имеет состав, описываемый мольными долями x_A и x_B .

Определение парциального мольного объема основано на том, что первоначальный состав раствора остается постоянным. Берется настолько большая система, что добавление одного моля A не изменяет мольных долей первоначального раствора с точностью до бесконечно малой. Такое же постоянство можно обеспечить, если образец конечен, но A добавляется в бесконечно малом количестве. Тогда последнее уравнение превращается в

$$dV = V_{A,m}(x_A, x_B) \cdot dn_A. \quad (3.65)$$

Когда к раствору состава x_A, x_B добавляется количество dn_A , объем изменится на величину $V_{A,m}(x_A, x_B)dn_A$. Аналогично, когда добавлено dn_B вещества B , объем изменяется на величину $V_{B,m} \cdot dn_B$. Поэтому, когда добавлены бесконечно малые количества A и B , общее изменение будет

$$dV = V_{A,m} \cdot dn_A + V_{B,m} \cdot dn_B. \quad (3.66)$$

где V — функция состояния, зависящая от имеющихся количеств A и B . Следовательно, dV — полный дифференциал может быть записан как

$$dV = (\partial V / \partial n_A)_{n_B} \cdot dn_A + (\partial V / \partial n_B)_{n_A} \cdot dn_B \quad (3.67)$$

(температура и давление предполагаются постоянными). Из обоих выражений для dV ((3.66) и (3.67)) следует, что парциальные мольные объемы могут быть отождествлены с частными производными:

$$V_{A,m} = (\partial V / \partial n_A)_{n_B}, \quad V_{B,m} = (\partial V / \partial n_B)_{n_A}. \quad (3.68)$$

Парциальные мольные величины позволяют установить общий объем смеси произвольного состава. Например, если парциальные мольные объемы при составе x_A, x_B равны $V_{A,m}$ и $V_{B,m}$, то общий объем образца, содержащего A в количестве n_A и B в количестве n_B ($x_A = n_A/n, x_B = n_B/n; n = n_A + n_B$), равен

$$V = n_A \cdot V_{A,m}(x_A, x_B) + n_B \cdot V_{B,m}(x_A, x_B), \quad (3.69)$$

или, для краткости,

$$V = n_A V_{A,m} + n_B V_{B,m}, \quad (3.70)$$

где $V_{A,m}$ и $V_{B,m}$ — парциальные мольные объемы при строго указанном составе.

Пример 3. Чему равен общий объем смеси, полученной смешиванием 30 см^3 этанола и 70 см^3 воды?

Решение. Чтобы найти общий объем смеси, нужно знать мольный состав и парциальные мольные объемы компонентов при этом составе. Мольный состав определяем из плотностей и мольных масс жидкостей.

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 70 \text{ см}^3 \cdot 1,00 \text{ см}^3 / 18,0 \text{ г/моль} = 3,89 \text{ моль}.$$

$$n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 30 \text{ см}^3 \cdot 0,785 \text{ см}^3 / 46,1 \text{ г/моль} = 0,51 \text{ моль}.$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = 3,89 \text{ моль} / [3,89 \text{ моль} + 0,51 \text{ моль}] = 0,88.$$

$$x_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0,12.$$

Парциальные мольные объемы при таком мольном составе (см. рис. 3.4) равны

$$V_{m(\text{H}_2\text{O})} = 18 \text{ см}^3/\text{моль} \quad \text{и} \quad V_{m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} = 52,6 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Поэтому общий объем смеси равен

$$V = (3,89 \text{ моль}) \cdot (18 \text{ см}^3/\text{моль}) + (0,51 \text{ моль}) \cdot (52,6 \text{ см}^3/\text{моль}) = 96,8 \text{ см}^3$$

$$\text{Ответ: } V = 96,8 \text{ см}^3.$$

Таким же способом, как описан выше для экстенсивной функции состояния системы V , можно исследовать другие экстенсивные функции состояния (например, U, H, F, G). В частности, парциальные мольные энергии Гиббса или химические потенциалы μ_A и μ_B в уравнениях

$$\mu_A = (\partial G / \partial n_A)_{p,T,n_B} \quad \text{и} \quad \mu_B = (\partial G / \partial n_B)_{p,T,n_A} \quad (3.71)$$

можно интерпретировать как изменение энергии Гиббса обширной системы, когда к ней добавлен 1 моль A или B , или как коэффициенты, которые

дают изменение энергии Гиббса для системы, содержащей A в количестве n_A и B в количестве n_B , когда к ней добавлены бесконечно малые количества A и B при постоянстве других параметров состояния (p , T , n_B или n_A):

$$dG = (\partial G / \partial n_A)_{p,T,n_B} \cdot dn_A + (\partial G / \partial n_B)_{p,T,n_A} \cdot dn_B = \mu_A \cdot dn_A + \mu_B \cdot dn_B. \quad (3.72)$$

Тогда в общем виде можно записать

$$dG = \sum_{i=1}^k (\partial G / \partial n_i)_{p,T,n_i} \cdot dn_i = \sum_{i=1}^k \mu_i \cdot dn_i. \quad (3.73)$$

Общая энергия Гиббса многокомпонентной системы складывается из соответствующих энергий Гиббса индивидуальных компонентов. В общем случае суммарная энергия Гиббса системы *не равна* простой сумме энергий Гиббса отдельных компонентов, так как процесс смешивания приводит к изменению энергии Гиббса каждого компонента.

Чтобы получить выражение зависимости общей энергии Гиббса многокомпонентных систем от их состава рассмотрим бинарную систему, содержащую n_A молей компонента A и n_B молей компонента B при $p = const$ и $T = const$. В этом случае будем иметь

$$G = \mu_A(x_A, x_B) \cdot n_A + \mu_B(x_A, x_B) \cdot n_B,$$

где $\mu_A \cdot n_A$ и $\mu_B \cdot n_B$ — вклады компонентов A и B соответственно в суммарную энергию Гиббса бинарной системы.

Общее выражение энергии Гиббса многокомпонентной (k -компонентной) системы можно представить следующим образом:

$$G(p, T, n_1, n_2, \dots, n_k) = \sum_{i=1}^k \mu_i n_i. \quad (3.75)$$

В этом выражении μ_i — химические потенциалы компонентов $i = 1, 2, \dots, k$ в многокомпонентной системе. Они являются функциями p , T и состава системы. Величины $\mu_i \cdot n_i$ характеризуют вклад компонента i в суммарную энергию Гиббса многокомпонентной системы.

Соотношение (3.75) показывает, что для полного определения состояния многокомпонентной системы нужно знать ее состав и значения химических потенциалов всех компонентов. Если же известна зависимость μ_i от состава системы, температуры и давления, то можно провести общее исследование термодинамических свойств системы в широких пределах изменения ее параметров состояния.

В случае однокомпонентной системы соотношение (3.75) запишется в виде $G = \mu n$, откуда следует, что *химический потенциал чистого вещества равен мольной энергии Гиббса* этого вещества G_m :

$$\mu = G/n = G_m, \quad (3.76)$$

где G_m — мольная энергия Гиббса индивидуального вещества (свойство системы, относящееся к одному молю вещества, обозначается индексом m).

Согласно (3.75) полный дифференциал энергии Гиббса при постоянных температуре и давлении многокомпонентной системы может быть выражен в виде

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i \cdot dn_i + \sum_{i=1}^k n_i \cdot d\mu_i. \quad (3.77)$$

Вычитая из (3.77) соотношение (3.61) получим уравнение, впервые найденное Гиббсом:

$$SdT - Vdp + \sum_{i=1}^k n_i \cdot d\mu_i = 0. \quad (3.78)$$

которое широко используется при изучении многокомпонентных систем. Из уравнения (3.78) следует, что при постоянных температуре и давлении в системе химические потенциалы ее компонентов удовлетворяют уравнению Гиббса–Дюгема:

$$\sum_{i=1}^k n_i \cdot d\mu_i = 0 \quad (p, T = \text{const}). \quad (3.79)$$

Из уравнения Гиббса–Дюгема следует, что парциальные мольные величины разных компонентов системы не могут изменяться независимо друг от друга (см. рис. 3.4). Так, например, если парциальный мольный объем этанола $V_{(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}),m}$ возрастает по мере роста мольной доли этанола в смеси, то парциальный мольный объем воды $V_{(\text{H}_2\text{O}),m}$ уменьшается.

Нахождение химических потенциалов парциальных величин компонентов многокомпонентных систем и изучение их зависимости от параметров состояния и состава системы является главной задачей теории многокомпонентных систем — самого обширного раздела химической термодинамики. Наиболее полно и точно решение этой задачи в современной химической термодинамике разработано для бинарных систем.

Рассмотрим бинарный раствор, содержащий n_A молей A и n_B молей B . Общее количество запишем как $n = n_A + n_B$, а мольные доли — $x_A = n_A/n$ и $x_B = n_B/n$. Определим среднюю мольную энергию Гиббса бинарной системы при разных мольных отношениях A и B как $G_m = G/n$. Парциальными мольными свойствами будут

$$G_{A,m} = (\partial G / \partial n_A)_{n_B} \quad \text{и} \quad G_{B,m} = (\partial G / \partial n_B)_{n_A}.$$

Построим график зависимости G_m от x_B и при выбранном значении x_B проведем касательную к экспериментальной кривой с наклоном (dG_m/dx_B) . Эта линия пересекает ось $x_B = 0$ в точке $G_{A,m}(\mu_A)$, а отрезок, отсекаемый от оси $x_B = 1$, даст величину $G_{B,m}(\mu_B)$ при выбранном составе (рис. 3.5).

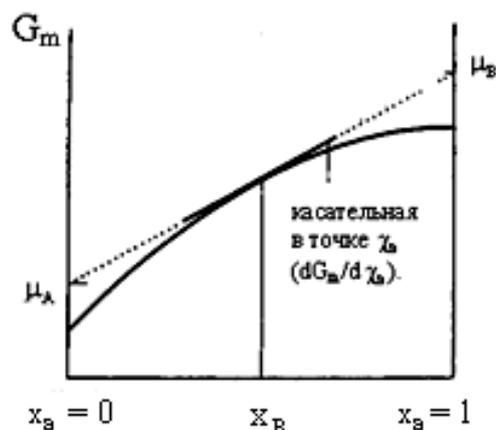


Рис. 3.5. Экстраполяция, необходимая для нахождения парциальных мольных величин $G_{A,m}(\mu_A)$ и $G_{B,m}(\mu_B)$ при составе x_B . dG_m/dx_B представляет собой отношение малого изменения G к малому изменению n_B при условии постоянства p , T и концентрации остальных компонентов

Изучение более сложных многокомпонентных систем по сравнению с бинарными системами связано с большими экспериментальными и математическими трудностями.

ТЕСТОВЫЙ САМОКОНТРОЛЬ

Тема «Энтропия. Термодинамические потенциалы»

1. Укажите соответствие между термодинамическими потенциалами. Функциями каких переменных системы они являются?

- | | |
|-------------------------|----------------|
| 1) энтропия; | а) P и T ; |
| 2) энтальпия; | б) U и V ; |
| 3) внутренняя энергия; | в) P и S ; |
| 4) энергия Гиббса; | г) V и T ; |
| 5) энергия Гельмгольца; | д) V и S . |

2. Изменение какой из величин служит критерием самопроизвольного протекания изобарно-изотермического процесса?

- | | |
|-------------------------|------------------------|
| а) энергии Гиббса; | г) энтальпии; |
| б) энтропии; | д) внутренней энергии. |
| в) энергии Гельмгольца; | |

3. Критерием самопроизвольного протекания процесса в изолированной системе является:

- а) $\Delta S < 0$; б) $\Delta A < 0$; в) $\Delta U < 0$; г) $\Delta H < 0$; д) $\Delta S > 0$.

4. Укажите уравнение Гельмгольца в частных производных:

- а) $dF = (\partial U/\partial T)_V \cdot dT + (\partial F/\partial V)_T \cdot dV$;
 б) $dG = (\partial U/\partial T)_P \cdot dT + (\partial F/\partial V)_T \cdot dV$;
 в) $dF = (\partial F/\partial T)_V \cdot dT + (\partial F/\partial V)_T \cdot dV$;
 г) $(\partial \ln K_c/\partial T)_V = \Delta H/RT$.

5. Каким уравнением связана энергия Гиббса химической реакции с изменением энтропии этой реакции?

- а) $\Delta G = T\Delta S - \Delta H$; в) $\Delta G = \Delta U + T\Delta S$;
б) $\Delta G = \Delta H + T\Delta S$; г) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

6. Если для реакции $2A \rightarrow B$ $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$, то в каком из случаев реакция может протекать самопроизвольно в прямом направлении?

- а) $\Delta H < T\Delta S$; б) $\Delta H > T\Delta S$; в) $\Delta H = T\Delta S$; г) $\Delta H > \Delta S$.

7. Полный дифференциал энергии Гиббса (dG) индивидуального вещества имеет вид:

- а) $TdS + VdP$; б) $TdS - PdV$; в) $VdP - SdT$; г) $-PdV - SdT$.

8. Частные производные энергии Гиббса:

- а) $(\partial F/\partial T)_V = -S$; в) $(\partial F/\partial V)_T = -p$;
б) $(\partial G/\partial p)_T = V$; г) $(\partial G/\partial T)_p = -S$.

9. Анализ частных производных энергии Гиббса по давлению и температуре $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$ и $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$ позволяет сделать вывод, что:

а) при увеличении давления в системе энергия Гиббса увеличивается на V единиц, а при увеличении температуры работоспособность системы уменьшается на S единиц;

б) при снижении давления в системе энергия Гиббса увеличивается на V единиц, а при снижении температуры работоспособность системы увеличивается на S единиц;

в) при увеличении давления в системе энергия Гиббса снижается на V единиц, а при увеличении температуры работоспособность системы увеличивается на S единиц.

10. Анализ частных производных энергии Гельмгольца по объему и температуре $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$ и $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$ позволяет сделать вывод, что:

а) при увеличении объема системы ее работоспособность снижается на p единиц, а при увеличении температуры работоспособность системы уменьшается на S единиц;

б) при уменьшении объема системы ее работоспособность уменьшается на V единиц, а при снижении температуры работоспособность системы увеличивается на S единиц;

в) при увеличении объема системы ее работоспособность увеличивается на p единиц, а при увеличении температуры работоспособность системы увеличивается на S единиц.

11. Укажите химические реакции, для которых стандартное изменение энергии Гиббса больше стандартного изменения энергии Гельмгольца (изменением объема конденсированных фаз пренебречь):

- а) $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{p-p})} + \text{CO}_{2(\text{r})} = \text{CaCO}_{3(\text{тв})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$;
- б) $\text{CaO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{r})} = \text{CaCO}_{3(\text{тв})}$;
- в) $2\text{AsH}_{3(\text{r})} = 2\text{As}_{(\text{тв})} + 3\text{H}_{2(\text{r})}$;
- г) $\text{Pb}_{(\text{тв})} + \text{PbO}_{2(\text{тв})} = 2\text{PbO}_{(\text{тв})}$;
- д) $\text{Sb}_2\text{O}_{4(\text{тв})} + 4\text{C}_{(\text{тв})} = 2\text{Sb}_{(\text{тв})} + 4\text{CO}_{(\text{r})}$;
- е) $\text{Si}_{(\text{тв})} + 2\text{Li}_2\text{O}_{(\text{тв})} = \text{SiO}_{2(\text{тв})} + 4\text{Li}_{(\text{тв})}$.

12. Изменение энергии Гиббса при изотермическом расширении 1 моль идеального двухатомного газа в интервале объемов V_1 – V_2 при температуре T равно:

- а) $RT \ln \frac{V_2}{V_1}$;
- б) $RT \frac{V_2}{V_1}$;
- в) $-RT \ln \frac{V_2}{V_1}$;
- г) $\frac{P_2 V_2}{P_1 V_1}$.

13. При температуре 1000 К $\Delta G(\text{C}_6\text{H}_{12}) = 402,1$ кДж/моль, а $\Delta G(\text{C}_2\text{H}_4) = 114,1$ кДж/моль. Реакция $\text{C}_6\text{H}_{12} = 3\text{C}_2\text{H}_4$ при данной температуре пойдет:

- а) прямо;
- б) обратно;
- в) будет в равновесии;
- г) не возможна.

14. Определить изменение энергии Гиббса реакции $2\text{A}_{(\text{r})} \rightarrow \text{B}_{(\text{r})}$ и направление этой реакции при 298К, если стандартные энергии Гиббса образования вещества А и В соответственно равны -100 кДж/моль и -220 кДж/моль:

- а) $+20$ кДж/моль, прямое направление;
- б) -120 кДж/моль, прямое направление;
- в) -20 кДж/моль, прямое направление;
- г) -20 кДж/моль, обратное направление.

15. В каком направлении при стандартных условиях возможно протекание реакции $2\text{SO}_{2(\text{r})} + \text{O}_2 = 2\text{SO}_{3(\text{r})}$, если стандартные энергии Гиббса образования для SO_2 и SO_3 соответственно равны -300 кДж/моль и -370 кДж/моль?

- а) обратное направление;
- б) наступило состояние равновесия;
- в) прямое направление;
- г) $\Delta G < 0$, поэтому данная реакция невозможна.

16. Для реакции $\text{A}_{(\text{r})} + \text{B}_{(\text{тв})} = 2\text{D}_{(\text{r})} - \text{Q}$ изменение стандартной энтальпии $\Delta H^0 = 40$ кДж/моль, а изменение энтропии $\Delta S^0 = 80$ Дж/К·моль. Используя расчетное уравнение $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$, определить температуру, при которой наступит состояние термодинамического равновесия (принять, что ΔH и ΔS реакции от температуры не зависят):

- а) 500 °С;
- б) 227 К;
- в) 2 °С;
- г) 500 К.

17. Для данной экзотермической реакции $A_{(r)} + B_{(r)} = C_{(r)} + 2D_{(r)} + Q$ определить изменение энтропии реакции (больше или меньше нуля) и направление реакции:

- а) $\Delta S > 0$, прямое направление;
- б) $\Delta S > 0$, обратное направление;
- в) $\Delta S < 0$, обратное направление;
- г) $\Delta S < 0$, прямое направление.

18. Установите соответствие. Каждому элементу левого столбца выберите соответствующий элемент правого столбца:

- | | |
|-----------------------------|------------------------------------|
| 1) $dS \geq \delta Q/T$; | а) I закон термодинамики; |
| 2) $\Delta U = Q - A$; | б) коэффициент полезного действия; |
| 3) $\eta = (T_1 - T_2)/T$; | в) II закон термодинамики. |

19. При изотермическом сжатии 3 моль идеального газа при температуре T давление увеличилось в 10 раз. Изменение энергии Гиббса газа в этом процессе можно выразить формулой nRT , где R — универсальная газовая постоянная. Определите число n , округлив его до ближайшего целого:

- а) 7; б) -7; в) 3; г) -3.

ГЛАВА 4

ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Термодинамические характеристики состояния химического равновесия. Константа химического равновесия и способы ее выражения. Уравнение изотермы химической реакции. Уравнение изобары и изохоры химической реакции, следствия, вытекающие из этих уравнений. Константа химического равновесия и принцип Ле-Шателье–Брауна. Расчет констант химического равновесия с помощью таблиц термодинамических величин.

4.1 ХИМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС. ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕМЕННАЯ. ХИМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО

Химические процессы — это процессы, в которых изменяется химическая природа веществ, входящих в систему.

В теоретической химии в качестве наиболее существенных выделяют три аспекта химического процесса:

– *стехиометрический*, устанавливающий закономерности в изменениях качественного и количественного химического состава системы, обусловленных химическими превращениями;

– *энергетический*, рассматривающий закономерности в изменениях энергетических характеристик системы в ходе химического процесса, в том числе закономерности, определяющие положение химического равновесия и направление самопроизвольных химических превращений;

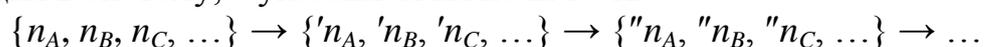
– *кинетический*, описывающий изменения химического состава и других характеристик системы во времени.

Таким образом, описание и объяснение химического процесса можно проводить на трех различных уровнях. Этим уровням соответствуют три совокупности понятий и три способа рассуждения, которые представляют различные точки зрения на единое явление — химический процесс.

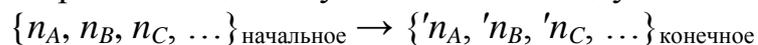
4.1.1 Стехиометрия химического процесса.

На стехиометрическом уровне в качестве характеристики химической системы рассматривается только ее *состав* (элементный или химический), тогда как все остальные свойства системы (физические константы, энергетические параметры, фазовое строение системы и т. д.) не принимаются во внимание.

Химический процесс можно рассматривать как определенную последовательность состояний системы. В качестве характеристики этих состояний, отличающей их друг от друга, в рамках стехиометрического подхода рассматривается *химический состав*, задаваемый в виде списка веществ, входящих в систему, с указанием их количеств:



Среди всех состояний, входящих в указанную последовательность, можно выделить два специфических — *начальное* и *конечное*. В этом случае химический процесс задается указанием этих двух состояний:



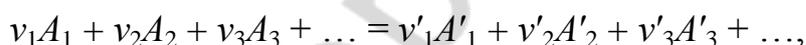
и может рассматриваться как дискретный скачок из одного устойчивого состояния в другое.

Для химических процессов справедливы фундаментальные законы сохранения массы, энергии и электрического заряда.

Любой химический процесс — это совокупность химических реакций. Например, превращение вина в уксус — это химический процесс; в нем можно выделить химические реакции: превращение этанола в ацетальдегид, ацетальдегида — в уксусную кислоту. Вместе с тем, химическая реакция — это составная часть химического процесса.

Таким образом, в общем случае химический процесс включает в себя несколько химических реакций. Тем не менее, в определенных условиях можно осуществить химический процесс, представляющий собой одну химическую реакцию.

Для любой реакции молярные отношения реагентов и образовавшихся продуктов выражаются небольшими целыми числами, которые называются *стехиометрическими коэффициентами* (ν) химической реакции. В общем случае имеем



где A_i — формулы реагентов, A'_i — формулы продуктов, ν_i и ν'_i — стехиометрические коэффициенты.

Иногда все вещества записываются с одной (правой) стороны равенства. Тогда в левой части уравнения стоит нуль, а стехиометрическим коэффициентам *реагентов* приписываются отрицательные значения:

$$0 = \sum \nu_i A_i.$$

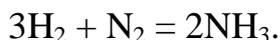
Степень превращения. В ходе химического процесса количества веществ-реагентов непрерывно уменьшаются, а количества веществ-продуктов непрерывно увеличиваются. Следовательно, между начальным и конечным состояниями существует непрерывная последовательность промежуточных состояний, отличающихся друг от друга количественными пропорциями веществ, входящих в систему.

Каждое промежуточное состояние можно охарактеризовать не только абсолютными количествами химических веществ (числами молей n_i), но и *степенями превращения* (α_i) каждого вещества-участника реакции:

$$\alpha_i = (n_i^0 - n_i) / n_i^0 = 1 - (n_i / n_i^0), \quad (4.1)$$

где n_i^0 — начальное количества вещества в реакционной системе; n_i — остаточное количество вещества i в данный момент времени.

Степени превращения различных реагентов в одном и том же промежуточном состоянии будут различными. Рассмотрим для примера реакцию синтеза аммиака:



Пусть в начальный момент времени система содержит 1 моль азота и 5 молей водорода. Пусть в промежуточном состоянии $n_{\text{H}_2} = 4,1$ моль, $n_{\text{N}_2} = 0,7$. Тогда получим:

$$\alpha_{\text{H}_2} = (5 - 4,1)/5 = 0,18 \text{ и } \alpha_{\text{N}_2} = (1 - 0,7)/1 = 0,30.$$

Химическая переменная. Рассмотрение сложных систем, в которых могут протекать различные химические превращения, сопровождающиеся изменением состава системы, требует введения новых переменных, характеризующих эти изменения. Учитывая, что химические превращения такого типа протекают во времени и, следовательно, в каждый данный момент система характеризуется определенным набором концентраций реагирующих веществ и продуктов реакции, целесообразно дать количественные критерии изменения состава системы в зависимости от времени течения процесса, характеризующие степень его завершенности.

В качестве меры, определяющей, какая доля исходных веществ прореагировала, был введен параметр χ (кси), изменяющийся от 0 до 1. Его называют *химической переменной*, или координатой реакции, или числом пробегов реакции, или степенью продвижения реакции.

Известно, что изменение количеств реагирующих веществ (в молях) пропорционально стехиометрическим коэффициентам реакции. Предположим, что в ходе реакции синтеза аммиака количество молей азота изменилось на величину 0,1. Тогда изменения количеств всех остальных веществ, входящих в стехиометрическое уравнение, однозначно определены:

$$\Delta n(\text{H}_2) : \Delta n(\text{N}_2) : \Delta n(\text{NH}_3) = 3 : 1 : 2$$

и, очевидно, должно выполняться следующее соотношение:

$$\frac{\Delta n_{\text{H}_2}}{3} = \frac{\Delta n_{\text{N}_2}}{1} = \frac{\Delta n_{\text{NH}_3}}{2}; \quad \frac{0,3}{3} = \frac{0,1}{1} = \frac{0,2}{2} = \frac{\Delta n_i}{\nu_i} = 0,1 = \chi, \quad (4.2)$$

где Δn_i – количество прореагировавшего вещества i , $\Delta n_i/\nu_i = \chi$ — химическая переменная.

Таким образом, значение химической переменной одинаково для всех химических веществ, участвующих в данной реакции (для одного и того же состояния), представляет собой отношение количества прореагировавшего или образовавшегося вещества к его стехиометрическому коэффициенту. Эта величина служит количественной мерой *глубины протекания* химической реакции, а при знании начального состояния — и ее степени завершенности, так как позволяет рассчитывать количества реагентов и продуктов для любого промежуточного состояния реакции по формулам:

$$n_i = n_i^0 - \nu_i \chi_{(\text{реагенты})} \quad \text{и} \quad n_j = n_j^0 + \nu_j \chi_{(\text{продукты})}, \quad (4.3)$$

где i нумерует реагенты, индекс j — продукты реакции; n_i^0 — число молей i -того вещества в нулевой момент времени, когда химическая переменная χ равна нулю.

Начальное состояние, таким образом, определяется соотношением $\chi = 0$, т. е. когда в реакционной системе присутствуют только исходные вещества. Состоянию $\chi = 1$, т. е. когда в системе присутствуют только продукты реакции, соответствует превращение стехиометрической смеси реагентов в продукты реакции, т. е. превращение ν_1 и ν_2 молей A_1 и A_2 в ν'_1 и ν'_2 молей A'_1 и A'_2 . Если система перешла из состояния $\chi = 0$ в состояние $\chi = 1$, говорят, что прошел один пробег реакции.

В рамках стехиометрической модели каждое состояние системы может быть однозначно охарактеризовано химическим составом. Пусть в начальном состоянии система содержала 3 моля водорода и 1 моль азота. Тогда максимально достижимое (с точки зрения стехиометрии) значение химической переменной будет равно единице, и система в конечном состоянии будет содержать 2 моля аммиака. Для каждого промежуточного состояния химический состав можно рассчитать по формуле $n_i = n_i^0 \pm \nu_i \chi$:

$$n(\text{H}_2) = 3 - 3\chi; \quad n(\text{N}_2) = 1 - \chi; \quad n(\text{NH}_3) = 0 + 2\chi = 2\chi,$$

т. е. каждое промежуточное состояние химической реакции однозначно задается одним числом — значением химической переменной.

Таким образом, если в системе протекает только одна реакция, то переменные n_1, n_2, \dots можно заменить переменной χ . При заданных n_1^0, n_2^0, \dots термодинамическое состояние системы определяется, таким образом, двумя физическими переменными (например, p и T) и одной химической переменной χ .

4.1.2 Энергетика химического процесса.

В рамках термодинамики каждое промежуточное состояние химической системы может быть охарактеризовано не только составом, но и *энергетическими параметрами*, например, энергией Гиббса.

Использование химической переменной позволяет сократить число независимых переменных, описывающих состояние системы, компоненты которой участвуют в химической реакции. Так, если в системе происходит одна реакция, то для описания ее состояния достаточно трех независимых переменных, например, температуры T , давления p и химической переменной χ , т. е. $G = f(p, T, \chi)$, тогда как согласно классическому методу Гиббса независимыми переменными являются T, p и числа молей всех участвующих в реакции веществ $G = f(p, T, n_1, n_2, \dots, n_i)$.

Напомним, что характер зависимости энергии Гиббса от температуры и давления определяется непосредственно значениями соответствующих производных, которые даются выражениями (3.47) и (3.48):

$$(\partial G/\partial T)_{p, \text{состав}} = -S \text{ и } (\partial G/\partial p)_{T, \text{состав}} = V.$$

Из этих выражений следует, что энергия Гиббса с ростом температуры убывает, причем мерой убыли её при нагревании служит *энтропия* при постоянстве давления и состава системы. Увеличение давления приводит к увеличению энергии Гиббса, причем мерой её возрастания является *объем* при постоянстве температуры и состава системы. Таким образом, функция $G = f(T)$ является убывающей, а $G = f(p)$ — возрастающей.

Энергия Гиббса зависит не только от температуры, давления, но и от состава системы и эту концентрационную зависимость энергии Гиббса гомогенной реакционной системы можно выразить в виде функции химической переменной: $G = f(\chi)$. График зависимости $G = f(\chi)$ представлен на рис. 4.1.

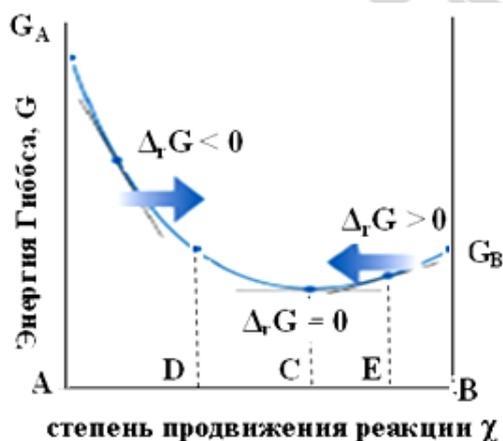


Рис. 4.1. График зависимости энергии Гиббса от химической переменной реакции



Кривая концентрационной зависимости энергии Гиббса касается ординаты А в точке, отвечающей значению G для чистого компонента А (в системе присутствует только исходное вещество А) при данных значениях давления и температуры. Аналогично, кривая концентрационной зависимости энергии Гиббса касается ординаты В в точке, отвечающей значению G для чистого компонента В (в системе присутствует только продукт реакции В). Точка С отвечает равновесному состоянию реакционной системы, при котором G достигает своего минимального значения

$$G_{\min} (\Delta_r G = 0).$$

Реакция в любой смеси исходных веществ и продуктов реакции (например, в точке D или E), отличающейся от равновесной, сопровождается убылью энергии Гиббса ($\Delta_r G < 0$).

Реальный химический процесс всегда протекает так, что энергия Гиббса $\Delta_r G$ изменяется по кривой в направлении к ее минимуму. При этом в зависимости от исходного состава смеси это изменение идет по правой или левой (по отношению к экстремуму) части кривой. Положение равновесия не зависит от того, с какой стороны начат процесс.

Чем больше величина G_B отличается от G_A , тем ближе к одной из границ диаграммы положение равновесия. Чем больше сближаются величины G_A и G_B , тем ближе положение равновесия к середине диаграммы.

В каждой точке графика можно определить степень наклона (крутизны) кривой. Тангенс угла наклона касательной к кривой концентрационной зависимости энергии Гиббса определяется как взятая с обратным знаком частная производная энергии Гиббса G по χ и называется *химическим сродством реакции* X :

$$(\partial G/\partial \chi)_{p,T} = -X, \text{ или } dG_{p,T} = -Xd\chi. \quad (4.4)$$

Если смесь компонентов реакции (исходных веществ и продуктов реакции) имеет настолько большую массу, что неравновесные парциальные давления этих компонентов остаются постоянными при химическом превращении такого числа молей реагирующих веществ, которое соответствует стехиометрическому уравнению реакции, то в уравнении (4.4) можно заменить величину $(\partial G/\partial \chi)_{p,T}$ равной ей величиной $(\Delta_r G/\Delta \chi)_{p,T}$. Положив $\Delta \chi = 1$, получим:

$$(\Delta_r G)_{p,T} = (\partial G/\partial \chi)_{p,T} = -X. \quad (4.5)$$

Таким образом, химическое сродство X , характеризующее способность веществ взаимодействовать между собой с образованием новых, равно по абсолютной величине изменению энергии Гиббса реакции $\Delta_r G$, но противоположно по знаку.

По мере протекания реакции химическое сродство уменьшается и становится равным нулю при достижении равновесного состояния.

При $X > 0$ ($\Delta G < 0$) реакция самопроизвольно протекает слева направо.

При $X < 0$ ($\Delta G > 0$) реакция самопроизвольно протекает справа налево.

В состоянии термодинамического равновесия $X = 0$ ($\Delta G = 0$).

Чтобы связать понятие химического сродства с какой-либо количественной характеристикой, определяющей интенсивность данного процесса, а также направление, в котором этот процесс должен протекать, нужен критерий, который мог бы служить мерой этого сродства.

В 1888 г. Вант-Гофф предложил за меру химического сродства, проявляемого в данной реакции, принимать максимальную полезную работу, иными словами, энергию Гиббса, выделяющуюся при данном процессе.

Более раннее предположение о том, что мерой химического сродства может служить тепловой эффект реакции (Томсон, 1853 г., Бертелло, 1867 г.) противоречит тому факту, что многие реакции самопроизвольно протека-

ют с поглощением теплоты (эндотермические). Это предположение противоречит также наличию обратимых реакций, при которых в зависимости от начального состава смеси процесс может протекать как в направлении экзотермической реакции, так и в обратном направлении эндотермической реакции.

Максимальная полезная работа A'_{\max} есть наибольшая работа, которую может дать химическая реакция, осуществляемая в условиях термодинамической обратимости. Согласно второму закону термодинамики, любой самопроизвольный процесс (в том числе и химический) идет в направлении, при котором система совершает максимальную работу, т. е. в направлении максимальной убыли энергии Гиббса. Иными словами, можно прийти к заключению о том, что *максимальная полезная работа химических реакций, протекающих при постоянной температуре и постоянном давлении, равна убыли энергии Гиббса при обратимом переходе первоначальной смеси к равновесному составу и принята в качестве количественной меры химического сродства.*

Принятие максимальной полезной работы за меру химического сродства обосновывается вторым законом термодинамики. Согласно этому закону все самопроизвольные процессы приближают систему, в которой они осуществляются, к состоянию равновесия, сопровождающегося увеличением энтропии и уменьшением термодинамических потенциалов, в частности ΔG .

Это положение можно записать в виде уравнения:

$$G_1 - G_2 = X = A'_{\max}, \quad (4.6)$$

где G_1 и G_2 — энергия Гиббса химической системы в начальном и конечном состояниях, X — химическое сродство, A'_{\max} — максимальная полезная работа процесса.

Зная максимальную полезную работу процесса, можно определить направление течения химической реакции. Так, если $A'_{\max} > 0$, т. е. если сродство положительно, то $\Delta G < 0$ и реакция пойдет в прямом направлении; если $A'_{\max} = 0$, то $\Delta G = 0$ и система будет находиться в состоянии равновесия; если же $A'_{\max} < 0$, то $\Delta G > 0$ и реакция пойдет в обратном направлении.

Максимальная полезная работа реакции достаточно полно характеризует химическое сродство, что объясняется следующим:

- а) она не зависит от пути протекания химической реакции, а зависит только от свойств веществ и начального и конечного состояний их;
- б) знак (плюс или минус) определяет направление реакций;
- в) при равновесии $\Delta_r G$ минимально, т. е. самопроизвольные изменения в системе исключаются.

4.2 ОСНОВНЫЕ ПРИЗНАКИ И СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Химическое равновесие — конечный пункт движения любой химической системы (индивидуального вещества, смеси невзаимодействующих веществ или химически превращающихся веществ).

Термодинамическим равновесием называется такое состояние системы, термодинамические параметры которого (температура, давление, объем, концентрации) не изменяются во времени при постоянстве внешних условий. *Химическое равновесие* — частный случай термодинамического равновесия. При химическом равновесии *концентрации всех реагирующих веществ не изменяются во времени.*

Химические реакции не протекают так глубоко, чтобы реагенты полностью превратились в продукты. Во всех случаях реакция протекает до равновесия, при котором имеются как продукты, так и реагенты, и не наблюдается дальнейшей тенденции к изменению их концентраций. Иногда количество продуктов значительно превышает количество оставшихся реагентов в равновесной смеси, и *с практической точки зрения* реакция завершается. Такие реакции принято называть *кинетически необратимыми*. Во множестве важных случаев реакционная смесь при равновесии содержит значительные концентрации как реагентов, так и продуктов. Такие реакции называют *кинетически обратимыми*, т. е. они могут одновременно протекать в обоих направлениях — прямом и обратном. Концентрации реагентов и продуктов реакции в системе, достигшей состояния равновесия, называются *равновесными концентрациями*. В данной главе мы увидим, как можно использовать термодинамику для предсказаний равновесных концентраций в любых условиях реакции.

Естественным направлением всех самопроизвольных химических реакций является направление к минимуму химического потенциала. В этой главе мы используем эту идею как основу для рассмотрения химических превращений.

Состояние химического равновесия в общем случае определяется следующими признаками.

1. Если система находится в состоянии равновесия, то состав ее с течением времени при постоянных внешних условиях не изменяется; достижение системой состояния равновесия не означает прекращения процесса, так как химическое равновесие является *динамическим*, т. е. соответствует одновременному протеканию процесса в противоположных направлениях с одинаковой скоростью.

2. Химическое равновесие является подвижным; если система, находящаяся в равновесии, будет выведена из этого состояния вследствие внешних воздействий, то с прекращением их действия она самопроизвольно *возвратится к равновесному состоянию.*

3. Система может приходить к состоянию химического равновесия с двух противоположных сторон, т. е. вводя только исходные вещества, либо только продукты реакции.

4. Состояние химического равновесия при изобарно-изотермических условиях характеризуется минимальным значением G или соответствующим экстремальным значением другой характеристической функции при иных путях проведения процесса.

Поскольку химическое равновесие является частным случаем термодинамического равновесия, то к нему применимы все критерии равновесия, выраженные через термодинамические потенциалы.

Формально *химическим равновесием* называется такое состояние системы, при фиксированных *естественных переменных*, при которых её *термодинамический потенциал будет минимальным*.

Для четырех термодинамических потенциалов при изменении в системе любых других переменных, кроме естественных для данного потенциала, в состоянии равновесия:

- минимальна внутренняя энергия U , если $S, V = const$,
- минимальна энтальпия, если $S, p = const$,
- минимальна энергия Гельмгольца F , если $V, T = const$,
- минимальна энергия Гиббса, если $p, T = const$.

С точки зрения практического использования последнее условие наиболее часто реализуется в реальных технологических процессах.

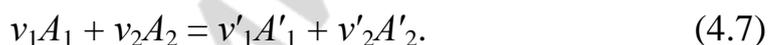
В соответствии с критерием термодинамического равновесия равновесное состояние должно характеризоваться минимально возможным в заданных условиях (p, T) значением энергии Гиббса $G_{\text{равн.}} = G_{\text{min}}$. Для этого состояния химическое сродство $X = 0$ ($dG = 0$). Это означает, что из любого начального состояния, содержащего исходные вещества и продукты реакции, $\chi_{\text{нач.}}^0 \neq \chi_{\text{равн.}}$ система будет двигаться к равновесному состоянию с $\chi_{\text{нач.}}^0 = \chi_{\text{равн.}}$, т. е. в системе будет самопроизвольно протекать реакция в строго определенном направлении. Зная начальное и равновесное значение химической переменной, мы легко сможем определить, в каком именно направлении будет протекать эта реакция.

Пусть для реакции синтеза аммиака $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ химическая переменная в состоянии равновесия $\chi_{\text{равн.}} = 0,2$. Если же приготовить начальную неравновесную смесь азота, водорода и аммиака со значением $\chi_{\text{нач.}}^0 = 0,1$ (в начальной смеси мало аммиака и много азота и водорода), т. е. $0 < \chi_{\text{нач.}}^0 < 0,2$. Легко видеть, что в этом случае самопроизвольно будет протекать реакция слева направо и химическое сродство $X > 0$ ($dG < 0$). Та же реакция пойдет в обратном направлении — справа налево, если для начальной смеси газов $\chi_{\text{нач.}}^0 = 0,5$ (в начальной смеси много аммиака и ма-

ло водорода и азота). В этом случае химическое сродство $X < 0$ ($dG > 0$). Если же приготовить начальную смесь, которой соответствует $\chi_{\text{нач.}}^0 = \chi_{\text{равн.}} = 0,2$, то никакой реакции не произойдет вообще, поскольку именно начальное состояние и является равновесным (для этого состояния $X = 0$ или $dG = 0$). При других внешних условиях (p и T) положение равновесия будет другим, но также единственным.

Таким образом, можно заключить, что химическое сродство является *движущей силой* химического превращения. При этом направление самопроизвольного протекания химической реакции совпадает с направлением вектора химического сродства, а положение равновесия определяется условием $X = 0$.

Перейдем к рассмотрению практически важного вопроса. Как можно *теоретически* определить, какое именно из состояний химической системы будет равновесным? Эта проблема сводится к расчету равновесных значений химических переменных. Рассмотрим изменение энергии Гиббса в процессе реакции более подробно. Пусть в системе протекает реакция по уравнению:



Энергия Гиббса системы в ходе реакции будет уменьшаться, т. е. энергия Гиббса продуктов (конечного состояния системы) меньше энергии Гиббса реагентов (начального состояния системы):

$$\Delta_r G = G_{\text{прод.}} - G_{\text{реаг.}} < 0. \quad (4.8)$$

Величины $G_{\text{прод.}} - G_{\text{реаг.}}$ могут быть представлены как суммы химических потенциалов каждого вещества μ_i :

$$G_{\text{реаг.}} = v_1 \mu_{A_1} + v_2 \mu_{A_2}, \quad (4.9)$$

$$G_{\text{прод.}} = v'_1 \mu'_{A'_1} + v'_2 \mu'_{A'_2}. \quad (4.10)$$

Из уравнений (4.9) и (4.10) следует, что суммарная энергия Гиббса системы в общем виде выражается соотношением

$$G_{p,T} = v_1 \mu_1 + v_2 \mu_2 + \dots + v_i \mu_i = \sum_i v_i \mu_i, \quad (4.11)$$

Из уравнения (4.11) видно, что величина $v_i \mu_i$ характеризует вклад, который вносит каждое из веществ в суммарный термодинамический потенциал системы. Следует отметить, что в общем случае $\mu_i \neq G_i^0$, где G_i^0 — энергия Гиббса одного моля чистого компонента (молярная энергия Гиббса). Равенство $\mu_i = G_i^0$ может выполняться только в некоторых частных случаях (смеси идеальных газов, разные фазы одного вещества). В общем случае значение химического потенциала μ_i зависит от состава системы,

что связано с существованием взаимодействия между молекулами веществ, образующих систему. Химический потенциал характеризует систему независимо от того, идут в ней химические превращения или нет.

Нужно отметить, что равенства (4.9–4.11) справедливы в случае, когда $\chi = 1$ (т. е. когда прореагировали вещества в количествах, равных их стехиометрическим коэффициентам: $\Delta n_i = \nu_i$) и когда в процессе химической реакции состав системы остается постоянным (в условиях бесконечно большого количества всех компонентов, когда химический потенциал каждого компонента μ_i остается постоянным). В этом случае изменение энергии Гиббса равно.

$$\Delta_r G = G_{\text{прод.}} - G_{\text{реак.}} = \sum \nu_i \mu_{i(\text{прод.})} - \sum \nu_i \mu_{i(\text{реак.})} \quad (4.12)$$

или

$$\Delta_r G = \sum \nu_i \mu_i, \quad (4.13)$$

где $\nu_i < 0$ — для реагентов, $\nu_i > 0$ — для продуктов реакции.

Для химической реакции в нашем примере можно записать:

при $\chi_{\text{нач.}}^0 < \chi_{\text{равн.}}$ реакция самопроизвольно протекает слева направо.

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 > \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2, \quad \Delta_r G < 0; \quad (4.14)$$

при $\chi_{\text{нач.}}^0 > \chi_{\text{равн.}}$ реакция самопроизвольно протекает справа налево

$$(\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2) < (\nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2), \quad \Delta_r G > 0; \quad (4.15)$$

при $\chi_{\text{нач.}}^0 = \chi_{\text{равн.}}$ реакционная система находится в состоянии равновесия

$$(\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2) = (\nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2), \quad \Delta_r G = 0. \quad (4.16)$$

Последнее уравнение, записываемое в общем случае как

$$\sum_{\text{реагенты}} \nu_i \mu_i = \sum_{\text{продукты}} \nu'_i \mu'_i, \quad \text{или} \quad \sum \nu_i \mu_i + \sum \nu'_i \mu'_i = 0, \quad (4.17)$$

можно рассматривать как условие (критерий) химического равновесия.

Поскольку условием термодинамического равновесия является $\Delta_r G = 0$, то для состояния химического равновесия можно записать:

$$\Delta_r G = \sum \nu_i \mu_i = 0, \quad (4.18)$$

где стехиометрические коэффициенты взяты с соответствующим знаком «-» для исходных веществ, «+» — для продуктов реакции.

Выражение (4.18) носит название уравнения Гиббса–Дюгема.

Таким образом, в состоянии равновесия для любой химической реакции сумма произведений химического потенциала всех участвующих в реакции веществ на их стехиометрический коэффициент равна нулю (условие химического равновесия).

Обращает на себя внимание различие в уравнениях Гиббса–Дюгема (3.79) и (4.18). Дело в том, что уравнение (3.79) связывает друг с другом изменения химических потенциалов разных компонентов смеси в изобарно-изотермических процессах. Уравнение же (4.18) относится исключительно к состоянию равновесия, т. е. к условиям постоянства химических потенциалов всех компонентов смеси при $p, T = const$.

Следует помнить, что химический потенциал зависит не только от концентрации данного компонента, но и от вида и концентрации других компонентов реакционной системы. Зная эту зависимость, из условия равновесия можно рассчитать равновесное значение химической переменной $\chi_{\text{равн}}$ (или концентраций, парциальных давлений и т. д.). Только в простейшем случае — смеси идеальных газов (когда можно пренебречь физическими межмолекулярными взаимодействиями) — μ_i не зависит от вида и концентрации других компонентов системы, а зависит только от концентрации рассматриваемого компонента.

Ранее было показано, что зависимость энергии Гиббса одного моля идеального газа от давления ($T = const$) выражается уравнением (3.55):

$$G_T = G_T^0 + RT \ln p,$$

где G_T^0 — мольная энергия Гиббса идеального газа в стандартных условиях при температуре T .

Поскольку мольная энергия Гиббса идеального газа и есть его химический потенциал, то зависимость химического потенциала μ_i i -го компонента от его концентрации в идеальной смеси можно выразить следующим образом:

(для идеальных газовых смесей) (4.19)

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(p_i/p^0)$$

(для идеальных растворов) (4.20)

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(C_i/C^0)$$

где μ_i^0 — химический потенциал вещества i в растворе (газовой смеси) с единичной концентрацией (парциальным давлением) i -го компонента; C_i и C^0 — текущая и стандартная молярные концентрации; p_i и p^0 — текущее и стандартное парциальное давление i -го компонента.

Символом μ_i^0 обозначены стандартные значения химического потенциала, характеризующее вещество, находящееся в стандартном состоянии (при $C_i = C^0$ и при p_i и p^0 соответственно). Для растворов в качестве стандартного обычно выбирают состояние с концентрацией $C^0 = 1$ моль/л, а для газовых смесей — состояние с давлением $p^0 = 1$ атм. Тогда

$$\mu_C = \mu_C^0 + RT \ln C \quad \text{и} \quad \mu_p = \mu_p^0 + RT \ln p, \quad (4.21)$$

где C — концентрация, моль/л, p — парциальное давление, атм.

Рассмотрим протекания газофазной реакции при условии, когда начальные парциальные давления всех компонентов p_i равны единице (в случае идеальных газов это будет, когда $p_i = 1$ атм), причем начальные количества веществ будут настолько велики (бесконечно большие), что их изменение в результате протекания 1 пробега химической реакции не скажется на изменении состава исходной смеси, т. е. на протяжении реакции парциальные давления всех компонентов останутся постоянными и равными 1.

Тогда $\mu_i = \mu_i^0$, так как $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i$. В результате получим:

$$\Delta_r G^0 = \sum \nu_i \mu_i^0 \quad (4.22)$$

($\nu_i > 0$ — для продуктов, $\nu_i < 0$ — для исходных веществ).

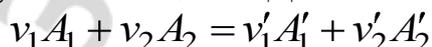
При равновесии будем иметь:

$$\Delta_r G^0 = \sum \nu_i \mu_i^0 = 0, \quad (4.23)$$

где $\Delta_r G^0$ — стандартная энергия Гиббса реакции, т. е. стандартное изменение энергии Гиббса в результате одного пробега химической реакции, протекающей при описанных выше стандартных условиях, причем не тогда, когда $p_{\text{общ.}} = 1$ атм, а когда p_i всех участников реакции равны 1 атм и постоянны.

4.3 КОНСТАНТА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ ГОМОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ

Количественной характеристикой химического равновесия является константа равновесия, которая для идеальных систем может быть выражена через равновесные концентрации C_i , парциальные давления p_i или мольные доли X_i реагирующих веществ. Для некоторой реакции



соответствующие константы равновесия выражаются следующим образом:

$$K_C = \frac{C_{A'_1}^{\nu'_1} \cdot C_{A'_2}^{\nu'_2}}{C_{A_1}^{\nu_1} \cdot C_{A_2}^{\nu_2}} \quad (4.24)$$

$$K_p = \frac{p_{A'_1}^{\nu'_1} \cdot p_{A'_2}^{\nu'_2}}{p_{A_1}^{\nu_1} \cdot p_{A_2}^{\nu_2}} \quad (4.25)$$

$$K_X = \frac{X_{A'_1}^{\nu'_1} \cdot X_{A'_2}^{\nu'_2}}{X_{A_1}^{\nu_1} \cdot X_{A_2}^{\nu_2}} \quad (4.26)$$

Приведенные выше соотношения (4.24–4.26) относятся только к идеальным системам. Для реальных систем используют фугитивности f и активности a , которые являются функциями давления p и концентрации C соответственно.

$$K_f = \frac{f_{A_1}^{v_1'} \cdot f_{A_2}^{v_2'}}{f_{A_1}^{v_1} \cdot f_{A_2}^{v_2}} \quad (4.27)$$

$$K_a = \frac{a_{A_1}^{v_1'} \cdot a_{A_2}^{v_2'}}{a_{A_1}^{v_1} \cdot a_{A_2}^{v_2}} \quad (4.28)$$

Таким образом, если газы нельзя рассматривать как идеальные, то тогда пользуются константой равновесия, выраженной через равновесные парциальные летучести (фугитивности) f_i , т. е. K_f . Здесь необходимо сделать некоторые пояснения.

В химической термодинамике для учета отклонений от идеальности используют своеобразный метод, в котором давление заменяют другой величиной f , называемой летучестью: $f = \gamma \cdot p$; $\gamma = f/p$ — коэффициент летучести (фугитивности) показывает насколько различаются давление и летучесть.

Фугитивностью данного газа (или компонента газовой смеси) называется величина, которая совершенно так же связана с различными термодинамическими свойствами данного газа, как с этими свойствами в идеальных газах связано давление газа. Для выражения соотношения между фугитивностью и свойствами данного газа в любом его состоянии в чистом виде или в газовой смеси достаточно в соотношения, выражающие зависимость этих свойств от давления идеального газа, подставить значения фугитивности вместо давления (для изотермических процессов).

Летучесть определяется соотношением:

$$dG_T = RT \cdot d \ln f. \quad (4.29)$$

Для идеального газа имели $dG_T = RT \cdot d \ln p$, т. е. формально вместо p подставили f . Выясним физический смысл летучести.

$$\text{Для реального газа } G_{\text{реальн.}} = G^{0'} + RT \ln f. \quad (4.30)$$

$$\text{Для идеального газа } G_{\text{идеальн.}} = G^0 + RT \ln p. \quad (4.31)$$

В этих соотношениях $G^{0'}$ и G^0 характеризуют значения термодинамических потенциалов при $f = 1$ и $p = 1 \text{ атм}$. В общем случае $G^{0'} \neq G^0$. Но можно выбрать единичное давление столь малое, что $G^{0'} = G^0$. В этом случае при некотором давлении p летучесть будет равна f . Вычтем из $G_{\text{реальн.}}$ величину $G_{\text{идеальн.}}$, получим

$$G_{\text{реальн.}} - G_{\text{идеальн.}} = RT \ln f/p = RT \ln \gamma, \quad (4.32)$$

где $\gamma = f/p$ — коэффициент летучести, показывающий насколько различаются давление и летучесть. Разность $G_{\text{реальн.}} - G_{\text{идеальн.}}$ характеризует работу, которую надо затратить против сил межмолекулярного взаимодействия, чтобы превратить реальный газ в идеальный.

Для реального газа отклонения от идеальности убывают при $p \rightarrow 0$. В состоянии сильного разрежения любой газ становится идеальным и для любого газа $f/p \rightarrow 1$ при $p \rightarrow 0$.

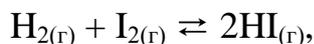
Активностью данного газа (или компонента газовой смеси) называется такая величина, которая при подстановке ее вместо концентрации в соотношения, выражающие связь различных термодинамических свойств идеального газа с его концентрацией делает эти соотношения применимыми к данному газу (или компоненту газовой смеси). Активность характеризует, таким образом, как бы активную концентрацию газа. Активность обычно обозначается через a и используется при изучении не только газообразного, но и других состояний вещества:

$$a = \gamma \cdot C; \gamma = a/C \text{ — коэффициент активности.} \quad (4.33)$$

Для реального газа (реального раствора) отклонения от идеальности убывают при $C \rightarrow 0$. В состоянии сильного разрежения (разбавления раствора) любой газ (любой раствор) становится идеальным, и для любого газа (раствора) $a/C \rightarrow 1$ при $C \rightarrow 0$.

Все эти соотношения, связывающие парциальные давления, концентрации, мольные доли, фугитивности и активности компонентов в выражении констант равновесия K_p, K_C, K_x, K_f и K_a носят название *закона действия масс* (или *закона действующих масс*)*.

Закон действия масс имеет очень большое значение в учении о химических равновесиях. Он показывает, что соотношение между равновесными концентрациями, выражаемое константой равновесия, не зависит от того, какие из веществ, участвующих в данной реакции, применяются в качестве исходных и в каких относительных количествах они введены в реакцию. Так, при получении йодистого водорода по реакции



когда исходными веществами для получения начальной смеси служат водород и йод, реакция в начальный момент протекает только в направлении образования йодистого водорода, причём скорость её зависит от парциальных давлений водорода и йода в начальный момент. По мере течения реакции скорость прямой реакции уменьшается вследствие уменьшения концентрации водорода и йода; вместе с тем, образование йодистого водорода приводит к постепенному увеличению его парциального давления и воз-

* Это же название применяют и к выражению зависимости скорости химических реакций от концентрации реагирующих веществ.

растанию скорости обратной реакции. В результате скорости прямой и обратной реакций сравниваются между собой, и наступит состояние химического равновесия.

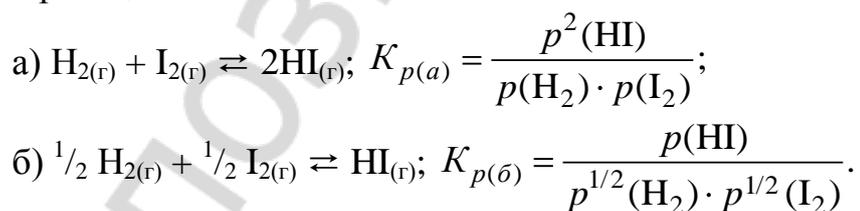
Тот же результат получается, если в качестве исходного вещества взять йодистый водород. В этом случае в начальный момент происходит только распад йодистого водорода на водород и йод. Но по мере уменьшения концентрации йодистого водорода скорость этого процесса уменьшается; одновременно вследствие накопления водорода и йода возрастает скорость реакции образования йодистого водорода.

В конце концов, скорости прямой и обратной реакций становятся одинаковыми, и достигается состояние равновесия. Так как в обоих случаях условием равновесия служит равенство скоростей прямой и обратной реакций, то из него вытекает одно и то же выражение константы равновесия:

$$K_p = \frac{p^2(\text{HI})}{p(\text{H}_2) \cdot p(\text{I}_2)}.$$

Все это не означает, что в данной реакции при любом относительном содержании компонентов в исходной смеси *состав* равновесной смеси газов при постоянной температуре должен быть одинаковым, а означает лишь, что *соотношение между равновесными парциальными давлениями компонентов, выражаемое константой равновесия K_p , постоянно*. Например, при получении йодистого водорода в зависимости от того, возьмем ли мы водород и йод в стехиометрических количествах (1:1) или возьмем тот или иной избыток водорода или йода, состав равновесной смеси будет различным (*при постоянном значении K_p*).

Важно отметить, что величина константы равновесия реакции зависит от формы записи уравнения данной реакции (от величины стехиометрических коэффициентов в уравнении данной реакции). Рассмотрим два уравнения реакции:



Видно, что $K_{p(\text{б})} = \sqrt{K_{p(\text{а})}}$.

4.4 КОНСТАНТА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ

Химические реакции, в которых вещества находятся в разных фазах, называют *гетерогенными реакциями*. В тех случаях, когда конденсированная фаза является раствором, константа равновесия выражается через активности (реальный раствор) или через мольные доли (идеальный рас-

твор). Газообразные реагенты будут представлены в константе равновесия парциальными давлениями (идеальные газы) или летучестями (реальные системы). Рассмотрим реакцию $aA(\text{тв.}) + bB(\text{газ}) = cC(\text{тв.}) + dD(\text{газ})$.

Согласно условию химического равновесия

$$c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B = (c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0) + RT \ln \frac{a_C^c p_D^d}{a_A^a p_B^b} = 0.$$

Отсюда следует, что

$$c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0 = \Delta_r G^0 = -RT \ln \frac{a_C^c p_D^d}{a_A^a p_B^b} = -RT \ln K.$$

Если твердые вещества A и C не образуют растворов, их активности равны 1, поэтому

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln \frac{p_D^d}{p_B^b}.$$

Таким образом, в константу равновесия гетерогенной реакции входят только парциальные давления газообразных участников реакции. Однако следует иметь в виду, что величина этой константы определяется свойствами всех веществ, участвующих в реакции

$$c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0 = -RT \ln K.$$

Пример: константы равновесия термической диссоциации MgCO_3 и CaCO_3



записываются одинаково: $K = p_{\text{CO}_2}$, но величины их при одинаковой температуре различны, так как различны химические потенциалы MgCO_3 , CaCO_3 и MgO и CaO .

4.5 ВЫВОД ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Выражение для константы равновесия для обратимой реакции может быть выведено из кинетических и термодинамических представлений.

4.5.1 Кинетический вывод выражения для константы равновесия.

Рассмотрим процесс установления равновесия для элементарной (одностадийной) обратимой реакции (4.7), в которой в начальный момент времени присутствуют только исходные вещества A_1 и A_2 . Скорость прямой реакции V_1 в этот момент времени максимальна, а скорость обратной реакции V_2 равна нулю:

$$V_1 = k_1 C_{A_1}^{v_1} \cdot C_{A_2}^{v_2}, \tag{4.34}$$

(4.35)

$$V_2 = k_2 C_{A_1}^{\nu_1'} \cdot C_{A_2}^{\nu_2'}$$

где k_1 и k_2 — константы скорости прямой и обратной реакции соответственно.

По мере уменьшения концентрации исходных веществ растет концентрация продуктов реакции; соответственно скорость прямой реакции уменьшается, скорость обратной реакции увеличивается. Очевидно, что через некоторое время скорости прямой и обратной реакции сравняются, после чего концентрации реагирующих веществ перестанут изменяться, т. е. установится химическое равновесие.

Приняв, что $V_1 = V_2$, можно записать:

(4.36)

$$k_1 C_{A_1}^{\nu_1} \cdot C_{A_2}^{\nu_2} = k_2 C_{A_1}^{\nu_1'} \cdot C_{A_2}^{\nu_2'}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{A_1}^{\nu_1'} \cdot C_{A_2}^{\nu_2'}}{C_{A_1}^{\nu_1} \cdot C_{A_2}^{\nu_2}} = K_C. \quad (4.37)$$

Таким образом, константа равновесия есть отношение констант скорости прямой и обратной реакции. Отсюда вытекает физический смысл константы равновесия: она показывает, во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной при данной температуре и концентрациях всех реагирующих веществ, равных 1 моль/л.

Приведенный выше вывод для константы равновесия исходит из положения о том, что скорость *элементарной (одностадийной)* реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам. Как известно, в общем случае показатели степени при концентрациях реагентов в кинетическом уравнении реакции не совпадают со стехиометрическими коэффициентами.

4.5.2 Термодинамический вывод выражения для константы равновесия.

Термодинамический вывод закона действия масс можно осуществить из уравнения Гиббса–Дюгема (4.18), если химические потенциалы выразить как функции парциальных давлений, концентраций и т. п. компонентов, участвующих в реакции. Соответствующие функции определяются уравнениями, вытекающими из уравнения (3.55) $G_T = G_T^0 + RT \ln p$. Так как мольная энергия Гиббса идеального газа и есть его химический потенциал, получим:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i, \quad (4.19)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i, \quad (4.20)$$

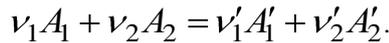
если компоненты являются идеальными газами, или уравнениями

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i, \quad (4.21)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \quad (4.22)$$

если компоненты — реальные газы.

Проанализируем химическое равновесие с помощью химических потенциалов на примере реакции (4.7):



Условием химического равновесия является равенство суммарных значений химических потенциалов исходных веществ и продуктов реакции:

$$\sum \nu_i \mu_{i(\text{исх.})} = \sum \nu'_j \mu'_{j(\text{прод.})} \quad (p, T = \text{const}) \quad (4.40)$$

Каждая из величин μ_i зависит от концентрации i -того компонента. Если выразить эту зависимость в явной форме, из соотношения (4.40) получается одно из важнейших соотношений химической термодинамики — закон действующих масс.

Для идеальных жидких растворов химический потенциал каждого компонента в равновесии равен:

$$\mu_{i(\text{равн.})} = \mu_i^0 + RT \ln(C_i)_{\text{равн.}} \quad (4.41)$$

Тогда условие равновесия для реакции в соответствии с уравнением Гиббса–Дюгема в целом будет иметь вид:

$$\begin{aligned} & \nu_1 \left[\mu_1^0 + RT \ln(C_{A_1})_{\text{равн.}} \right] + \nu_2 \left[\mu_2^0 + RT \ln(C_{A_2})_{\text{равн.}} \right] = \\ & = \nu'_1 \left[\mu_1^{0'} + RT \ln(C'_{A'_1})_{\text{равн.}} \right] + \nu'_2 \left[\mu_2^{0'} + RT \ln(C'_{A'_2})_{\text{равн.}} \right]. \end{aligned}$$

Сгруппировав члены, получим:

$$\begin{aligned} & - \left[(\nu'_1 \mu_1^{0'} + \nu'_2 \mu_2^{0'}) - (\nu_1 \mu_1^0 + \nu_2 \mu_2^0) \right] = \\ & = RT \left[\nu'_1 \ln(C'_{A'_1})_{\text{равн.}} + \nu'_2 \ln(C'_{A'_2})_{\text{равн.}} \right] - \left[\nu_1 \ln(C_{A_1})_{\text{равн.}} + \nu_2 \ln(C_{A_2})_{\text{равн.}} \right] \end{aligned} \quad (4.42)$$

Выражение слева знака равенства, в квадратных скобках, состоит из констант и поэтому само является константой; для нее принято обозначение $\Delta_r G^0$. Выражение справа, с учетом свойств логарифмов, можно преобразовать в более компактное:

$$-\Delta_r G^0 = RT \ln \left\{ \frac{\left[(C'_{A'_1})_{\text{равн.}} \right]^{\nu'_1} \cdot \left[(C'_{A'_2})_{\text{равн.}} \right]^{\nu'_2}}{\left[(C_{A_1})_{\text{равн.}} \right]^{\nu_1} \cdot \left[(C_{A_2})_{\text{равн.}} \right]^{\nu_2}} \right\} = RT \ln K_C, \quad (4.43)$$

ИЛИ

$$\ln K_C = -\Delta_r G^0 / RT, \quad K_C = e^{-\Delta_r G^0 / RT} \quad (4.44)$$

Выражение в фигурных скобках, представляющее собой отношение произведения равновесных концентраций для продуктов (числитель) к такому же произведению для исходных концентраций (знаменатель), в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, называется *константой равновесия* реакции.

Повторив расчет для химических потенциалов типа μ_p , получим полностью аналогичное выражение:

$$-\Delta_r G^0 = RT \ln \left\{ \frac{[(p'_{A_1})_{\text{равн.}}]^{v'_1} \cdot [(p'_{A_2})_{\text{равн.}}]^{v'_2}}{[(p_{A_1})_{\text{равн.}}]^{v_1} \cdot [(p_{A_2})_{\text{равн.}}]^{v_2}} \right\} = RT \ln K_p, \quad (4.45)$$

или

$$\ln K_p = -\Delta_r G^0 / RT, \quad K_p = e^{-\Delta_r G^0 / RT}. \quad (4.46)$$

Поскольку K_C выражается через относительные концентрации (C/C^0), а K_p — через относительные давления (p/p^0), то константа равновесия является *безразмерной* величиной.

Отметим, что величина K_C и K_p , рассчитанные для одной и той же реакции, численно не равны друг другу, так как относятся к разным стандартным состояниям.

Физический смысл константы равновесия определяется тем, что она является мерой глубины протекания реакции «слева направо». При $K_C \gg 1$ в равновесной смеси преобладают продукты реакции, а при $K_C \ll 1$ преобладают вещества, стоящие в левой части стехиометрического уравнения (исходные вещества).

4.6 РАСЧЕТ КОНСТАНТ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ С ПОМОЩЬЮ ТАБЛИЦ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

Располагая таблицами термодинамических величин ($\Delta_f H_{298}^0$, S_{298}^0 , $\Delta_f G_{298}^0$ и т. д.), мы можем, не прибегая к эксперименту, рассчитать для реакции величину ($\Delta_r G_{298}^0$) по известным формулам (см. глава 3, раздел 3.4) и константу равновесия по уравнению:

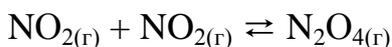
$$K = e^{-\Delta_r G^0 / RT}.$$

В свою очередь, зная константу равновесия, мы можем рассчитать и равновесные концентрации (или равновесные парциальные давления) всех реагентов и продуктов. Такие расчёты широко применяются в химической практике.

Пример 1. Рассчитайте константу равновесия для димеризации оксида азота (IV) NO_2 при 25 °С.

Решение:

Запишем стехиометрическое уравнение реакции



Выражение константы равновесия для этой реакции имеет вид:

$$K_p = p(\text{N}_2\text{O}_4)/p^2(\text{NO}_2),$$

а изменение стандартной энергии Гиббса реакции

$$\Delta_r G^0 = \Delta_f G^0(\text{N}_2\text{O}_4) - 2\Delta_f G^0(\text{NO}_2).$$

Из термодинамических справочников следует, что

$$\Delta_f G^0(\text{NO}_2) = 51,84 \text{ кДж/моль}; \Delta_f G^0(\text{N}_2\text{O}_4) = 104,2 \text{ кДж/моль}.$$

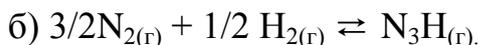
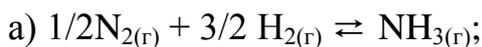
Для определения K_p используем уравнение $K_p = e^{-\Delta_r G^0/RT}$.

$$\text{Тогда } \Delta_r G^0 = 104,2 \text{ кДж/моль} - 2(51,84 \text{ кДж/моль}) = 0,52 \text{ кДж/моль}.$$

$$K_p = e^{(-0,52 \text{ кДж/моль})/[8,314 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} \cdot (298\text{К})]} = e^{-0,21} = 0,81].$$

Ответ: $K_p = 0,81$.

Пример 2. Рассчитайте при 298 К константу равновесия для реакций:



$$\Delta_f G^0(\text{NH}_3) = -16,63 \text{ кДж/моль}; \Delta_f G^0(\text{N}_3\text{H}) = 328,0 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_f G^0(\text{H}_2) = 0; \Delta_f G^0(\text{N}_2) = 0.$$

Решение: Для синтеза аммиака [реакция (а) имеем]

$$\Delta_r G^0 = \Delta_f G^0(\text{NH}_3) - 1/2\Delta_f G^0(\text{N}_2) - 3/2\Delta_f G^0(\text{H}_2) = (-16,6 \text{ кДж/моль}) - 1/2(0 \text{ кДж/моль}) - 3/2(0 \text{ кДж/моль}) = -16,6 \text{ кДж/моль}.$$

$$K_p = p(\text{NH}_3)/p^{1/2}(\text{N}_2) \cdot p^{3/2}(\text{H}_2) = e\{-(-16,6 \text{ кДж/моль})/8,314 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} \cdot 298\text{К}\} = e^{6,70} = 812.$$

Для синтеза N_3H [реакция (б)] имеем

$$\Delta_r G^0 = \Delta_f G^0(\text{N}_3\text{H}) - 3/2\Delta_f G^0(\text{N}_2) - 1/2\Delta_f G^0(\text{H}_2) = 328,0 \text{ кДж/моль}.$$

$$K_p = p(\text{N}_3\text{H})/p^{3/2}(\text{N}_2) \cdot p^{1/2}(\text{H}_2) = e\{-(328,0 \text{ кДж/моль})/8,314 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} \cdot 298 \text{ К}\} = e^{-132} = 3,2 \cdot 10^{-58}.$$

Ответ: $K_p = 3,2 \cdot 10^{-58}$.

Пример 3. Рассчитайте $\Delta_r G^0$ и найдите K_p для реакции в газовой фазе при $T = 298 \text{ К}$:



$$\Delta_f H_{298}^0(\text{CH}_3\text{OH}) = -201,2 \text{ кДж/моль}; \quad S_{298}^0(\text{CH}_3\text{OH}) = 239,0 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}.$$

$$\Delta_f H_{298}^0(\text{НСНО}) = -115,0 \text{ кДж/моль}; \quad S_{298}^0(\text{НСНО}) = 218,8 \text{ Дж/(К·моль)}.$$

$$\Delta_f H_{298}^0(\text{Н}_2) = 0 \text{ кДж/моль}; \quad S_{298}^0(\text{Н}_2) = 130,6 \text{ Дж/(К·моль)}.$$

Решение:

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \cdot \Delta_r S_{298}^0$$

$$\Delta_r H_{298}^0 = \Delta_f H_{298}^0(\text{НСНО}) + \Delta_f H_{298}^0(\text{Н}_2) - \Delta_f H_{298}^0(\text{СН}_3\text{ОН}) =$$

$$= (-115,0 + 0) - (-201,2) = -115,0 + 201,2 = 85,3 \text{ кДж/моль}.$$

$$\Delta_r S_{298}^0 = S_{298}^0(\text{НСНО}) + S_{298}^0(\text{Н}_2) - S_{298}^0(\text{СН}_3\text{ОН}) =$$

$$= 218,8 + 130,6 - 239,0 = 109,7 \text{ Дж/(К·моль)}.$$

$$\Delta_r G^0 = 85300 \text{ Дж/моль} - (298 \text{ К}) \cdot 109,7 \text{ Дж/(К·моль)} = 52609,4 \text{ Дж/моль}.$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r G_{298}^0}{RT} = \frac{52609,4}{8,314 \cdot 298} = -21,2.$$

$$\text{Ответ: } K_p = e^{-21,2} = 1,9 \cdot 10^{-9}.$$

Пример 4. В состоянии равновесия системы $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ концентрация азота — 0,3 моль/л, водорода — 0,9 моль/л, аммиака — 0,4 моль/л. Вычислите константу равновесия и исходные концентрации азота и водорода.

Решение:

$$K_c = \frac{0,4^2}{0,3 \cdot 0,9^3} = 0,7316;$$

$$C_{(\text{исх.})\text{N}_2} = 0,2 + 0,3 = 0,5 \text{ моль/л}.$$

$$C_{(\text{исх.})\text{H}_2} = 0,6 + 0,9 = 1,5 \text{ моль/л}.$$

$$\text{Ответ: } K_c = 0,7316; \quad C_{(\text{исх.})\text{N}_2} = 0,5 \text{ моль/л};$$

$$C_{(\text{исх.})\text{H}_2} = 1,5 \text{ моль/л}.$$

Пример 5. Для реакции образования метанола $\text{CO}_{(\text{г})} + 2\text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{СН}_3\text{ОН}_{(\text{г})}$ определить: 1) возможность протекания прямой реакции при стандартных условиях; 2) константу равновесия при стандартных условиях, если

$$\Delta_f H_{298}^0(\text{СО}) = -105,6 \text{ кДж/моль}; \quad S_{298}^0(\text{СО}) = 198,2 \text{ Дж/(К·моль)};$$

$$\Delta_f H_{298}^0(\text{СН}_3\text{ОН}) = -192,4 \text{ кДж/моль}; \quad S_{298}^0(\text{СН}_3\text{ОН}) = 227,2 \text{ Дж/(К·моль)};$$

$$S_{298}^0(\text{Н}_2) = 124,8 \text{ Дж/(К·моль)}.$$

Решение:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \Delta_f H_{298}^0(\text{СН}_3\text{ОН}) - \Delta_f H_{298}^0(\text{СО}) =$$

$$= -192,4 \text{ кДж/моль} - (-105,6 \text{ кДж/моль}) = -86,8 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_r S_{298}^0 = S^0(\text{СН}_3\text{ОН}) - S^0(\text{СО}) - 2S^0(\text{Н}_2) = 227,2 \text{ Дж/(К·моль)} -$$

$-198,2 \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль}) - 2\cdot 124,8 \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль}) = -220,6 \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль})$.

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0 = -86800 - 298\cdot(-220,6) = -21060 \text{ Дж/моль}.$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r G_{298}^0}{R\cdot 298} = 8,5; \quad K_p = 5,1\cdot 10^3.$$

Ответ: $\Delta_r G^0 = -86,8 \text{ кДж/моль}$, реакция является термодинамически возможной; $K_p = 5,1 \cdot 10^3$, равновесие этой реакции значительно смещено в сторону продуктов.

Пример 6. Константа равновесия реакции образования йодистого водорода $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})} = 2\text{HI}_{(\text{г})}$ при некоторой температуре равна $K_C = 1$. Определить составы в мольных процентах равновесных реакционных смесей получаемых из трех исходных смесей: 1) 3 л водорода и 3 л йода; 2) 5 л водорода и 2 л йода и 3) 2 л водорода и 5 л йода.

Решение:

1) Обозначая через x число литров образовавшегося йодистого водорода и зная, что на образование его должно израсходовать по $x/2$ л водорода и йода, можно заключить, что водорода и йода при достижении равновесия останется по $(3 - x/2)$ л каждого, так как объемы этих веществ пропорциональны их концентрациям, то константа равновесия представится выражением

$$K_C = \frac{x^2}{(3 - x/2)^2} = 1$$

Решая это уравнение относительно x , находим, что $x = 2$. Следовательно, равновесная смесь содержит в этом случае 2 л водорода, 2 л йода и 2 л йодистого водорода.

Таким образом, содержание каждого из трех веществ в состоянии равновесия в смеси равно 33,3 мол. %.

2) Рассуждая аналогичным путем, находим выражение константы равновесия для второго случая

$$K_C = \frac{x^2}{(5 - x/2)\cdot(2 - x/2)} = 1$$

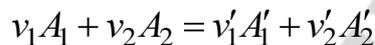
При решении этого уравнения находим $x = 2$. Следовательно, равновесная смесь в этом случае содержит 4 л водорода, 1 л йода и 2 л йодистого водорода, т. е. содержание их (в мол. %) равно соответственно 57,1, 14,3 и 28,6.

3) Выражение константы равновесия в третьем случае подобно предыдущему, а отсюда $x = 2$. Следовательно, равновесная смесь содержит в этом случае 1 л водорода, 4 л йода и 2 л йодистого водорода, т. е. содержание их (в мол. %) равно соответственно 14,3, 57,1 и 28,6.

4.7 УРАВНЕНИЕ ИЗОТЕРМЫ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Уравнение изотермы химической реакции устанавливает связь между изменением энергии Гиббса и константой равновесия.

Изменение энергии Гиббса системы, в которой протекает химическая реакция



определяется уравнением:

$$dG = Vdp - SdT + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (4.49)$$

Следует отметить, что изменение количеств компонентов реакционной смеси dn_1, dn_2, \dots не являются независимыми, а связаны стехиометрическими соотношениями, т. е. их изменения пропорциональны стехиометрическим коэффициентам уравнения химической реакции, взятых с соответствующим знаком (минус — для исходных веществ, плюс — для продуктов):

$$-\frac{dn_1}{\nu_1} = -\frac{dn_2}{\nu_2} = \dots = -\frac{dn'_1}{\nu'_1} = \frac{dn'_2}{\nu'_2} = \dots d\chi. \quad (4.50)$$

В общем виде имеем:

$$dn_i = \nu_i d\chi. \quad (4.51)$$

Подставив выражение (4.51) dn_i в уравнение (4.49), получим

$$\begin{aligned} dG &= Vdp - SdT - \nu_1 \mu_{A_1} d\chi - \nu_2 \mu_{A_2} d\chi + \nu'_1 \mu'_{A'_1} d\chi + \nu'_2 \mu'_{A'_2} d\chi \\ &= Vdp - SdT + \sum (\nu_i \mu_i) d\chi \end{aligned} \quad (4.52)$$

При $p, T = const$ уравнение (4.52) принимает вид:

$$dG = \sum_i (\nu_i \mu_i) d\chi,$$

или

$$\Delta_r G = \left(\frac{dG}{d\chi} \right)_{p,T} = \sum_i \nu_i \mu_i. \quad (4.53)$$

Обычно Δ означает разницу значений, здесь Δ_r означает производную G по χ .

Если смесь компонентов реакции с парциальными давлениями p : имеет настолько большую массу, что изменения количеств компонентов на величину ν_i практически не изменяет неравновесных парциальных давлений p_i , то в уравнении 4.53 можно заменить величину $(dG/d\chi)_{p,T}$ равной величиной $(\Delta_r G/\Delta\chi)_{p,T}$. Положив $\Delta\chi = 1$, получим:

$$(\Delta_r G)_{p,T} = \sum_i \nu_i \mu_i.$$

Таким образом, $\Delta_r G$ может быть интерпретирована как разница между химическими потенциалами продуктов и исходных веществ реакционной смеси с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции.

Когда реакция протекает самопроизвольно при p , $T = \text{const}$, $\Delta_r G < 0$ и, следовательно, $\sum(\nu_i \mu_i) < 0$, т. е. сумма химических потенциалов продуктов меньше суммы химических потенциалов исходных веществ.

Когда реакционная система находится в состоянии равновесия при p , $T = \text{const}$ для рассматриваемой реакции можно записать

$$\nu_1 \mu_1 + \nu_2 \mu_2 = \nu'_1 \mu'_1 + \nu'_2 \mu'_2.$$

Отсюда в общем случае условие равновесия для химической реакции записывается следующим образом:

$$\Delta_r G_{p,T} = \sum_i \nu_i \mu_i = 0, \quad (4.55)$$

где суммирование проводится по всем участникам реакции. Выражение (4.55) носит название *уравнение Гиббса–Дюгема*.

Из уравнения (4.55) следует, что в состоянии химического равновесия

$$\sum \mu_i (\text{исходные вещества}) = \sum \mu_i (\text{продукты}).$$

Для получения изотермы химической реакции необходимо выразить химический потенциал компонента через его парциальное давление или концентрацию.

Уравнения, связывающие химический потенциал i -го компонента с его парциальным давлением (концентрацией), имеют вид:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i, \quad (4.56)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i. \quad (4.57)$$

Подставив уравнение (4.56) и (4.57) в уравнение (4.55) для состояния равновесия при p , $T = \text{const}$ получаем:

$$\Delta_r G = \sum \nu_i \mu_i^0 + RT \sum \nu_i \ln p_i = 0. \quad (4.58)$$

Для системы, находящейся в изохорно-изотермических условиях, аналогично получаем

$$\Delta_r F = \sum \nu_i \mu_i^0 + RT \sum \nu_i \ln C_i = 0. \quad (4.59)$$

В уравнениях (4.58) и (4.59) p_i и C_i — *равновесные парциальные давления и концентрации* соответственно.

Из уравнений (4.58) и (4.59) следует, что

(4.60)

$$RT \sum v_i \ln p_i = - \sum v_i \mu_i^0,$$

(4.61)

$$RT \sum v_i \ln C_i = - \sum v_i \mu_i^0,$$

Поскольку $\sum v_i \mu_i = const$, получаем:

(4.62)

$$\sum v_i \ln C_i = \frac{- \sum v_i \mu_i^0}{RT} = const$$

(4.63)

$$\sum v_i \ln p_i = \frac{- \sum v_i \mu_i^0}{RT} = const$$

Для обсуждаемой химической реакции



выражения (4.62) и (4.63) можно преобразовать к виду

(4.64)

$$\ln = \frac{C_1^{v'_1} \cdot C_2^{v'_2} \dots}{C_1^{v_1} \cdot C_2^{v_2} \dots} = const = \ln K_C$$

(4.65)

$$\ln = \frac{p_1^{v'_1} \cdot p_2^{v'_2} \dots}{p_1^{v_1} \cdot p_2^{v_2} \dots} = const = \ln K_p$$

Потенцируя данные выражения, получаем, что в состоянии равновесия отношение произведения концентраций либо парциальных давлений продуктов реакции к произведению концентраций (давлений) исходных веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, при постоянной температуре есть постоянная величина — константа равновесия.

При самопроизвольном протекании химической реакции изменение свободной энергии системы отлично от нуля ($\Delta G < 0$, $\Delta F < 0$). Таким образом, для самопроизвольного процесса можно записать:

(4.66)

$$\Delta_r G = \sum v_i \mu_i = RT \sum v_i \ln p_i + \sum v_i \mu_i^0 \neq 0$$

(4.67)

$$\Delta_r F = \sum v_i \mu_i = RT \sum v_i \ln C_i + \sum v_i \mu_i^0 \neq 0.$$

Поскольку, как следует из (4.62), (4.64)

$$\sum v_i \mu_i^0 = \Delta_r F^0 = -RT \ln K_C, \quad (4.68)$$

окончательно получаем уравнение, называемое *изотермой химической реакции* (изотермой Вант–Гоффа):

(4.69)

$$\Delta_r F = RT \sum v_i \ln C_i - RT \ln K_C = RT \ln \frac{C_1^{v_1'} \cdot C_2^{v_2'}}{C_1^{v_1} \cdot C_2^{v_2}}, \quad (4.70)$$

$$A_{\max} = RT \ln K_C - RT \sum v_i \ln C_i = RT \ln K_C - RT \ln \frac{C_1^{v_1'} \cdot C_2^{v_2'}}{C_1^{v_1} \cdot C_2^{v_2}},$$

где C_i — неравновесие концентрации исходных веществ и продуктов реакции.

Поскольку, как следует из (4.63) и (4.65)

(4.71)

$$\sum v_i \mu_i^0 = \Delta_r G^0 = -RT \ln K_p,$$

для изобарно-изотермического процесса получим:

(4.72)

$$\Delta_r G = RT \sum v_i \ln p_i - RT \ln K_p = RT \ln \frac{p_1^{v_1'} \cdot p_2^{v_2'}}{p_1^{v_1} \cdot p_2^{v_2}} - RT \ln K_p,$$

или

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \sum v_i \ln p_i$$

$$A_{\max} = RT \ln K_C - RT \sum v_i \ln p_i = RT \ln K_p - RT \ln \frac{p_1^{v_1'} \cdot p_2^{v_2'}}{p_1^{v_1} \cdot p_2^{v_2}}, \quad (4.73)$$

где p_i — неравновесные парциальные давления исходных веществ и продуктов реакции.

Из уравнения (4.72) видно, что химическое сродство изменяется в зависимости от исходных (произвольных) неравновесных парциальных давлений (концентраций) реагентов и от температуры. Но если $\Delta G = f(p, T, \chi)$, то поскольку выбор стандартного состояния уже фиксирует давление и агрегатное состояние реагентов, *величина $\Delta_r G^0$ зависит только от температуры*. Иначе говоря, для рассматриваемой при данной температуре

реакции (т. е. $T = const$) бесчисленным значениям $\Delta_r G^0$ отвечает единственное значение ΔG^0 .

4.8 СТАНДАРТНАЯ ЭНЕРГИЯ ГИББСА $\Delta_r G_T^0$ И ЭНЕРГИЯ ГИББССА $\Delta_r G^0$ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

На рис. 4.2. приводится график изменения энергии Гиббса в зависимости от состава реагирующей химической системы. На графике указано изменение энергии Гиббса ($A'_{max} = -\Delta_r G$) при двух разных начальных составах реакционной смеси, отвечающих точкам A_1 и A_2 ; точка A_0 отвечает равновесному составу реакционной смеси. Из графика следует, что чем ближе состав исходной реакционной смеси к равновесному составу, тем меньше максимальная полезная работа данной химической реакции. Наоборот, чем больше отдалена совокупность данных веществ от состояния равновесия, тем сильнее стремление системы к осуществлению самопроизвольного процесса, тем больше будет убыль энергии Гиббса реакционной системы ($\Delta_r G$) и тем больше будет величина максимальной полезной работы.

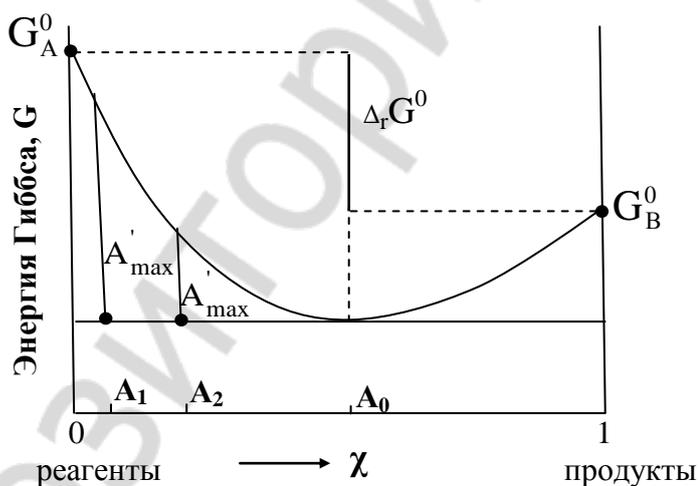


Рис. 4.2. Зависимость энергии Гиббса G от химической переменной χ реакции $A \rightleftharpoons B$

Константа $\Delta_r G^0$ называется *стандартной энергией Гиббса реакции*. Эта величина представляет собой изменение энергии Гиббса в *гипотетической реакции*, в ходе которой ν_1 молей вещества A_1 и ν_2 молей вещества A_2 , в стандартном состоянии каждое и не смешанные друг с другом (т. е. в чистом виде), полностью превращаются в ν'_1 молей вещества A'_1 и ν'_2 молей вещества A'_2 , которые после окончания реакции выделены в чистом виде и приведены к стандартному состоянию каждое. Обычно в качестве стандартного состояния выбирают состояние при 1 атм и 298 К; это отмечается

обозначением $\Delta_r G_{298}^0$. Таким образом, константа $\Delta_r G_{298}^0$ ничего общего не имеет с реальным химическим процессом, она абстрагирована от процесса, но она связана с константой равновесия реального химического процесса.

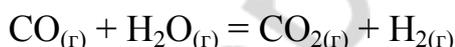
Для идеальной смеси газов химический потенциал μ_i^0 — мольная величина энергии Гиббса i -го компонента при давлении, равном единице. Отсюда видно, что стандартная энергия Гиббса химической реакции равна

$$\sum v_j \mu_j^0 - \sum v_i \mu_i^0 = G_2^0 - G_1^0 = -\Delta_r G_{298}^0 = A_{\max}^0 \quad (4.47)$$

и представляет собой максимальную стандартную полезную работу (A_{\max}^0) превращения исходных веществ, взятых при стандартном давлении ($p_i = 1$ атм) в продукты реакции также при стандартном давлении ($p_j = 1$ атм).

Для химической реакции величина $\Delta_r G_{298}^0$ отвечает условию, когда концентрации всех реагентов в течение всего процесса остаются неизменными и равными единице. Это условие подразумевает неизменный состав реакционной смеси, т. е. отвечает допущению, что количество всех веществ в реакционной смеси несоизмеримо больше количества прореагировавших и образовавшихся веществ по уравнению реакции, что и обеспечивает постоянство $p_i(C_i)$ в течение всего процесса.

Так, для реакции



значение $\Delta_r G_{298}^0 = -28,6$ кДж/моль означает следующее: если бы в бесконечно большом количестве смеси (сотни тысяч молей) CO, H₂O, CO₂ и H₂, взятой при 25 °С, в которой $p_{\text{CO}} = p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{CO}_2} = p_{\text{H}_2} = 101,3$ кПа, т. е. $p_{\text{общ.}} = 405$ кПа (все газы идеальные), прореагировало бы по одному молю CO и H₂O (т. е. реакция совершает один пробег), то в результате реакции энергия Гиббса уменьшилась бы на 28,6 кДж.

Так как для идеальных газов химический потенциал i -го компонента — мольное значение энергии Гиббса (стандартная энергия Гиббса образования одного моля вещества $\Delta_f G^0$), то зная стехиометрические коэффициенты, можно рассчитать $\Delta_r G^0$ для любой реакции по схеме:

$$\Delta_r G^0 = \sum [v'_j \Delta_f G^0(A'_j)] - \sum [v_i \Delta_f G^0(A_i)], \quad (4.48)$$

где A_i — исходные вещества, A'_j — продукты реакции.

Величины $\Delta_f G^0$, относящиеся к конкретным химическим веществам, называются *стандартными энергиями Гиббса образования* этих веществ. Каждая такая величина представляет собой стандартную энергию Гиббса для реакции образования одного моля данного химического вещества из простых веществ при стандартных условиях. В качестве таких стандартных условий были приняты парциальные давления (или летучести) и кон-

центрации (или активности), равные единице для веществ, участвующих в реакции при постоянной температуре. Для простых веществ, находящихся в стандартных условиях, величины $\Delta_f G_{298}^0$ принимаются равными нулю. Стандартные энергии Гиббса образования $\Delta_f G_{298}^0$ для многих веществ известны и включены в термодинамические таблицы. Например, для $\text{HF}_{(г)}$, $\text{HCl}_{(г)}$, $\text{HBr}_{(г)}$ и $\text{HI}_{(г)}$ стандартные энергии Гиббса образования равны $-270,7$ кДж/моль, $-95,3$ кДж/моль, $-53,2$ кДж/моль и $+1,3$ кДж/моль соответственно. Эти величины служат количественной характеристикой химического сродства между простыми веществами (H_2 и F_2 , H_2 и Cl_2 , H_2 и Br_2 , H_2 и I_2 соответственно) в их обычном состоянии.

Из приведенных значений $\Delta_f G_{298}^0$ следует, что наибольшим химическим сродством водород обладает по отношению к фтору, а наименьшим — к йоду.

Остановимся на двух важных обстоятельствах.

Во-первых, важно знать различие между $\Delta_r G$ и $\Delta_r G^0$. При данной температуре величина $\Delta_r G^0$ постоянна для данной реакции. Величина же $\Delta_r G$, в отличие от $\Delta_r G^0$, постоянно изменяется (становится менее отрицательной) в ходе самопроизвольно протекающей реакции до тех пор, пока реакционная система не достигнет состояния равновесия ($\Delta_r G = 0$).

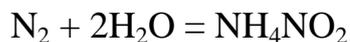
Во-вторых, часто неоправданно смешивают две разные величины — $\Delta_r G$ и $\Delta_r G^0$ — и используют стандартную энергию Гиббса $\Delta_r G^0$ в качестве критерия самопроизвольности: $\Delta_r G^0 < 0$. Из сказанного выше ясно, что $\Delta_r G^0$ в действительности определяет лишь значение константы равновесия:

если $\Delta_r G^0 < 0$, то $K > 1$;

если $\Delta_r G^0 = 0$, то $K = 1$;

если $\Delta_r G^0 > 0$, то $K < 1$.

Если $\Delta_r G^0$ положительно и имеет достаточно большое числовое значение ($\Delta_r G^0 \gtrsim 40$ кДж), то константа равновесия настолько мала ($K \leq 10^{-7}$), что равновесное значение $\chi_{\text{равн}}$ приближается к нулю. В этом случае реакция из начального состояния практически не пойдет — количество продуктов при равновесии будет за пределами большинства аналитических методов. Например, для процесса



термодинамический анализ дает $\Delta_r G_{298}^0 = 395,7$ кДж/моль. Эта величина делает бессмысленными попытки, например, подыскать подходящий катализатор для реакции или повысить давление, чтобы сместить равновесие. Положительная величина $\Delta_r G_{298}^0$ столь велика, что для смещения равновесия потребовалось бы давление порядка 10^{51} атм, практически неосуществимое.

Если же $\Delta_r G^0 \lesssim -40$ кДж, то константа равновесия будет очень велика, так что равновесное значение $\chi_{\text{равн}}$ приближается к единице. В этом случае из любого начального состояния реакция будет идти слева направо. Такие реакции называются *практически необратимыми*.

Так, для реакции окисления цинка $\Delta_r G_{298}^0 = -318,2$ кДж/моль. Поэтому реакция окисления цинка практически необратима. Даже при понижении давления до 10^{-5} атм, реакция



всё-таки протекает слева направо.

Если $\Delta_r G_{298}^0$ невелико (порядка 40 кДж/моль по модулю), возможно, изменяя условие реакции, изменить и ее направление.

Таким образом, использовать стандартную энергию Гиббса $\Delta_r G^0$ в качестве критерия самопроизвольности можно только для реакций двух типов: практически не идущих и практически необратимых. Критерий будет выглядеть так:

если $\Delta_r G^0 \gtrsim 40$ кДж, то реакция практически не пойдет;

если $\Delta_r G^0 \lesssim -40$ кДж, то реакция практически необратима.

Иногда оказывается, что реакции, термодинамически вполне возможные, в действительности не протекают, так как высокая энергия активации и другие факторы («кинетические оковы») очень сильно тормозят процесс.

Отметим, что энергия Гиббса по определению равна $G = H - TS$. Тогда для изобарно-изотермических реакций изменение энергии Гиббса $\Delta_r G$ связано с изменением энтальпии и энтропии реакционной системы с помощью уравнения

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S.$$

Величина $\Delta_r G$ была введена на основании аргументов о естественной тенденции энтропии Вселенной к увеличению при самопроизвольных процессах. Величина $\Delta_r G$ концентрирует наше внимание на системе и позволяет не рассматривать в явной форме изменение энтропии окружающей среды.

Изменение энтропии окружения скрыто в члене $\Delta_r H$, так как, если энтальпия системы изменяется на $\Delta_r H$, то количество теплоты, перешедшее в окружающую среду при постоянном давлении, равно $-\Delta H$, и поэтому ее энтропия изменяется на величину $-\Delta H/T$.

Таким образом, чтобы определить, будет ли изменение энергии Гиббса отрицательным, нужно знать как энтальпию, так и энтропию реакции.

Сделаем некоторые обобщающие заключения о возможности самопроизвольного протекания химических реакций, основывая на знаке величин ΔH и ΔS .

1. *Экзотермические реакции, $\Delta H < 0$.*

а) Если $\Delta_r S > 0$, то $\Delta_r G$ всегда отрицательно; экзотермические реакции, сопровождающиеся увеличением энтропии, всегда протекают самопроизвольно.

б) Если $\Delta_r S < 0$, реакция будет идти самопроизвольно при $\Delta_r H > T\Delta_r S$ (низкие температуры).

2. Эндотермические реакции, $\Delta H > 0$.

а) Если $\Delta_r S > 0$, процесс будет самопроизвольным при $\Delta_r H < T\Delta_r S$ (высокие температуры).

б) Если $\Delta_r S < 0$, то $\Delta_r G$ всегда положительно; самопроизвольное протекание эндотермических реакций, сопровождающихся уменьшением энтропии, невозможно.

Таким образом, $\Delta_r H$ и $T\Delta_r S$ одинаково важны при определении знака $\Delta_r G$, иногда они имеют противоположное влияние, а иногда усиливают друг друга. Вклад разупорядоченности системы делается более важным при повышении температуры, так как становится более важным член $T\Delta_r S$.

При противоположном влиянии на знак $\Delta_r G$ и равенстве абсолютных величин $\Delta_r H < T\Delta_r S$ реакционная система находится в состоянии равновесия, т. е. $\Delta_r G = 0$.

Иногда утверждают, что уравнение $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ означает борьбу между тенденцией энергии системы к более низкому значению и тенденцией энтропии к более высокому значению. Это очень хороший способ запомнить выражение $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, но по смыслу совершенно неверно. Дело в том, что *основанием для уменьшения функции Гиббса является исключительно тенденция перехода в состояние с большей энтропией*. Система самопроизвольно переходит в то или иное состояние лишь потому, что это соответствует увеличению энтропии Вселенной, а не потому, что она переходит в состояние с более низкой энергией.

Таким образом, в конечном итоге *движущей силой реакции является стремление энтропии Вселенной к максимуму*, который можно достичь максимизируя сумму энтропий системы и окружающей среды: ΔS — изменение энтропии системы, а $-\Delta H/T$ — изменение энтропии окружающей среды: суммарная энтропия стремится к максимуму.

Иллюстрацией важности функции Гиббса в определении направления самопроизвольного химического процесса является существование самопроизвольных эндотермических процессов. В этих процессах $\Delta H > 0$, т. е. оказывается, что система самопроизвольно переходит в состояние с более высокой энтальпией. Эндотермические процессы идут самопроизвольно из-за большого увеличения энтропии системы, которое превышает отрицательное изменение энтропии окружающей среды ($\Delta S_{\text{окр.}} = -\Delta H/T$).

Уравнение изотермы Вант-Гоффа позволяет рассчитать максимальную работу химической реакции и тем самым определить возможность её са-

мопроизвольного протекания в каких-либо конкретных условиях (при температуре T и концентрациях реагентов C_i или парциальных давлениях p_i).

Пример 6. Для реакции $C_2H_4(г) + H_2(г) \rightleftharpoons C_2H_6(г)$ при 873К величина $K_p = 2,864 \cdot 10^{-4}$. Определить направление процесса при следующих значениях парциальных давлений реагентов: этана — $4,56 \cdot 10^4$ Па, водорода — $5,07 \cdot 10^4$ Па, этана — $5,07 \cdot 10^4$ Па.

Решение:

Запишем уравнение изотермы химической реакции Вант–Гоффа:

$$\Delta_r G_{(873K)} = RT \ln \frac{p_{C_2H_6}}{p_{C_2H_4} \cdot p_{H_2}} - RT \ln K_p.$$

Рассчитаем

$$\ln = \frac{p_{C_2H_6}}{p_{C_2H_4} \cdot p_{H_2}} = \frac{5,07 \cdot 10^4}{4,56 \cdot 10^4 \cdot 5,07 \cdot 10^4} = 0,00002193 \text{ и сравним с } K_p.$$

Поскольку

$$\ln K_p (2,864 \cdot 10^{-4}) > \ln \frac{p_{C_2H_6}}{p_{C_2H_4} \cdot p_{H_2}} (2,193 \cdot 10^{-5}),$$

$\Delta_r G_{(873)} < 0$ и реакция самопроизвольно будет протекать в прямом направлении.

Ответ: $\Delta_r G_{(873)} < 0$, реакция будет самопроизвольно протекать слева направо.

Пример 7. Рассчитайте направление реакции: $2Cl_2 + 2H_2O = 4HCl + O_2$ в газовой смеси: Cl_2 – 1 моль, H_2O – 2 моль, HCl – 1 моль, O_2 – 1 моль, если K_p в данной реакции при 1000 К и $p = 1$ атм равна 7,9.

Решение:

Чтобы определить направление реакции, необходимо в уравнении изотермы

$$\Delta_r G_T = RT(\ln p^4(HCl) \cdot p(O_2) / p^2(Cl_2) \cdot p^2(H_2O) - \ln K_p)$$

Необходимо рассчитать $\ln p^4(HCl) \cdot p(O_2) / p^2(Cl_2) \cdot p^2(H_2O)$ и сравнить с $\ln K_p$.

Парциальные давления p_i рассчитаем по закону Дальтона:

$$p_i = p_{\text{общ.}} \cdot X_i,$$

где X_i — мольная доля участника реакции.

$$X_i = n_i / \sum n_i,$$

где n_i — число молей участника реакции.

$$\sum n_i = n(Cl_2) + n(H_2O) + n(HCl) + n(O_2) = 1 + 2 + 1 + 1 = 5 \text{ моль}$$

$$p_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot p_{\text{общ}};$$

$$p(\text{HCl}) = 1/5 \cdot 1 = 0,2 \text{ атм}; \quad p(\text{O}_2) = 1/5 \cdot 1 = 0,2 \text{ атм};$$

$$p(\text{Cl}_2) = 1/5 \cdot 1 = 0,2 \text{ атм}; \quad p(\text{H}_2\text{O}) = 2/5 \cdot 1 = 0,4 \text{ атм}.$$

$$\ln \frac{p_{\text{HCl}}^4 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{Cl}_2}^2 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^2} = \ln \frac{0,2^4 \cdot 0,2}{0,2^2 \cdot 0,4^2} = \ln 5.$$

Как видно, $\ln 7,9 > \ln 5$. Следовательно, величина $\Delta_r G$ отрицательна, т. е. реакция идет в прямом направлении.

Ответ: $\Delta_r G < 0$, реакция будет самопроизвольно протекать в прямом направлении.

Пример 8. Для реакции $2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$ при 25°C константа равновесия равна 8,9. Определите направление реакции при общем давлении 1 атм при следующих начальных парциальных давлениях веществ:

а) $p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,9 \text{ атм}, \quad p_{\text{NO}_2} = 0,100 \text{ атм}$

б) $p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,716 \text{ атм}, \quad p_{\text{NO}_2} = 0,284 \text{ атм}$

в) $p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,100 \text{ атм}, \quad p_{\text{NO}_2} = 0,900 \text{ атм}$

Решение:

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p_{\text{NO}_2}^2} - RT \ln K_p = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 298 \text{ К} \cdot \ln \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p_{\text{NO}_2}^2} -$$

$$-8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 298 \text{ К} \cdot \ln \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p_{\text{NO}_2}^2} - 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 298 \text{ К} \cdot \ln 8,9 =$$

$$= 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 298 \text{ К} \left(\ln \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p_{\text{NO}_2}^2} - \ln 8,9 \right).$$

а) $\Delta_r G = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 298 \text{ К} \cdot \left(\ln \frac{0,9}{0,1 \cdot 0,1} - \ln 8,9 \right) =$

$$= 2,48 \text{ кДж}/\text{моль} \cdot 2,31 = 5,74 \text{ кДж}/\text{моль}$$

Здесь $\Delta_r G > 0$. В начальной газовой смеси был избыток N_2O_4 . Процесс превращения NO_2 в N_2O_4 в данной газовой смеси невозможен. Идет самопроизвольно обратный процесс распада молекул N_2O_4 .

б) $\Delta_r G = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 298 \text{ К} \cdot \left(\ln \frac{0,716}{0,284 \cdot 0,284} - \ln 8,9 \right) =$

$$= 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 298 \text{ К} \cdot (\ln 8,9 - \ln 8,9) = 0.$$

Исходная газовая смесь является равновесной.

$$в) \Delta_r G = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 298\text{К} \cdot \left(\ln \frac{0,1}{0,9 \cdot 0,9} - \ln 8,9 \right) =$$

$$= 2,48 \text{ кДж}/\text{моль} \cdot (-4,28) = -10,6 \text{ кДж}/\text{моль}.$$

Здесь $\Delta_r G < 0$, реакция самопроизвольно проходит в прямом направлении.

Ответ: а) $\Delta_r G = 5,74 \text{ кДж}/\text{моль}$, самопроизвольно происходит процесс распада молекул N_2O_4 ;

б) $\Delta_r G = 0$, исходная газовая смесь является равновесной;

в) $\Delta_r G = -10,6 \text{ кДж}/\text{моль}$, самопроизвольно происходит реакция димеризации NO_2 .

4.9 УРАВНЕНИЕ ИЗОБАРЫ И ИЗОХОРЫ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Уравнения изобары и изохоры химической реакции определяют зависимость константы равновесия от температуры при $p = \text{const}$ или $V = \text{const}$ соответственно.

Изменение константы равновесия в зависимости от температуры можно определить исходя из уравнения Гиббса–Гельмгольца

$$\Delta G = \Delta H + T(\partial \Delta G / \partial T)_p \quad (4.73)$$

и уравнения изотермы химической реакции

$$\Delta G = RT \ln \left[\frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \right] - RT \ln K_p. \quad (4.74)$$

Продифференцируем последнее уравнение по температуре

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = RT \ln \left[\frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \right] - RT \ln K_p - RT \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p. \quad (4.75)$$

Подставим последние два уравнения в уравнение Гиббса–Гельмгольца

$$RT \ln \left[\frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \right] - RT \ln K_p = \Delta H + RT \ln \left[\frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \right] - RT \ln K_p - RT^2 \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p,$$

откуда

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (4.76)$$

Это уравнение устанавливает в дифференциальной форме связь между изменением константы равновесия в смеси идеальных газов с температурой и тепловым эффектом реакции. Уравнение (4.76) относится к процессам, происходящим при постоянном давлении, и называется уравнением

изобары химической реакции. Уравнение изобары химической реакции дает искомую количественную связь между константой равновесия и температурой. Направление и величина температурного изменения константы равновесия для изобарного процесса зависят от знака и величины теплового эффекта реакции при постоянном давлении ΔH .

Для процессов, протекающих при постоянном объеме, можно получить аналогичное уравнение

$$\left(\frac{\partial \ln K_C}{\partial T} \right)_V = \frac{\Delta U}{RT^2}, \quad (4.77)$$

связывающее изменение константы равновесия с температурой и тепловым эффектом реакции при постоянном объеме ΔU , называемое *уравнением изохоры химической реакции.*

Чтобы определить изменение константы равновесия при заданном изменении температуры, нужно проинтегрировать уравнение изобары

$$d \ln K_p = \frac{\Delta H}{RT^2} dT, \quad \int_{K_{p_1}}^{K_{p_2}} d \ln K_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{RT^2} dT. \quad (4.78)$$

Если полагать, что *тепловой эффект в данном диапазоне не зависит от температуры*, а также при учете того, что $dT/T^2 = -d(1/T)$, то (приближенно) получим при $\Delta H = const$

$$\ln K_{p_2} = \ln K_{p_1} + \Delta H/R \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (4.79)$$

Пример 9. Рассчитайте константы равновесия при 198 К и 398 К для реакций:



если при 298 К константы равновесия синтеза аммиака (реакция «а») равна 812, а для синтеза азидов водорода (реакция «б») равна $3,2 \cdot 10^{-58}$. Предположим, что в рассматриваемом интервале температур энтальпии постоянны. Для синтеза аммиака $\Delta H_m^0(298\text{ К}) = -26,11$ кДж/моль, а для синтеза азидов $\Delta H_{(298\text{ К})}^0 = +294,1$ кДж/моль.

Решение:

При $T = 398$ К имеем

$$\ln K(398) = \ln K(298) + \left(\frac{\Delta H_{298}^0}{R} \right) \left(\frac{1}{398} - \frac{1}{298} \right)$$

Для аммиака:

$$\ln K(398) = 6,70 + [-26,11 \text{ кДж/моль} / 8,314 \text{ Дж/(К·моль)}] \cdot 8,43 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1} = 6,70 - 2,648 = 4,05.$$

$$K_p(398) = 58.$$

Для азида водорода:

$$\ln K(398) = -132 + [294,1 \text{ кДж/моль} / 8,314 \text{ Дж/(К·моль)}] \cdot 8,43 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1} = -132 + 29,8 = -102.$$

$$K_p = 5,0 \cdot 10^{-45}.$$

Для понижения температуры на 100 К соответствующее уравнение имеет вид:

$$\ln K(198) = \ln K(298) + \left(\frac{\Delta H_{298}^0}{R} \right) \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{198} \right)$$

и мы находим для аммиака:

$$\ln K_p(198 \text{ К}) = 6,70 + 5,31 = 12,01; K_p = 1,64 \cdot 10^5,$$

а для азида водорода:

$$\ln K_p(198 \text{ К}) = -132 - 99,8 = -192; K_p = 4,1 \cdot 10^{-84}.$$

Результаты можно поместить в следующую таблицу:

K_p	198 К	298 К	398 К
Аммиак	$1,64 \cdot 10^5$	812	58
Азид водорода	$4,1 \cdot 10^{-84}$	$3,2 \cdot 10^{-58}$	$5,0 \cdot 10^{-45}$

Ответ: для аммиака $K_p(198) = 1,64 \cdot 10^5$, $K_p(398 \text{ К}) = 58$; для азида водорода $K_p(198) = 4,1 \cdot 10^{-84}$, $K_p(398 \text{ К}) = 5,0 \cdot 10^{-45}$.

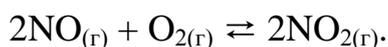
Отметим, что экзотермическая реакция (синтез аммиака) облегчается при понижении температуры (равновесие сдвигается в сторону продуктов), но затрудняется при повышении температуры. Для эндотермического синтеза азида водорода справедливо обратное.

Чтобы выяснить причину такой закономерности, нужно лишь взглянуть на выражение $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, записанное в форме $-\Delta G/T = \Delta H/T + \Delta S$. Когда реакция экзотермична, $-\Delta H/T$ представляет собой положительное изменение энтропии окружающей среды и является движущей силой реакции, идущей слева направо. Но если температура повышается, то $-\Delta H/T$ становится меньше, и поэтому увеличение энтропии окружающей среды уже менее важно. Чтобы максимально увеличить энтропию Вселенной, реакции нет необходимости идти глубоко, и поэтому равновесие не так сильно сдвинуто вправо. Когда реакция эндотермична, главной движущей силой является увеличение энтропии системы, потому что энтропия окружающей среды уменьшается из-за того, что энтальпия «засасывается» в систе-

ме. Эффект неблагоприятного изменения «энтропии окружения» уменьшается при повышении температуры ($\Delta H/T$ уменьшается), и поэтому реакция может идти глубже в сторону продуктов.

Сделанный выше вывод является особым случаем *принципа Ле Шателье–Брауна*, согласно которому *при возмущении системы, находящейся в равновесии, она отвечает на возмущение таким путем, чтобы снять эффект возмущения*. Так при нагревании равновесие эндотермической реакции сдвигается по направлению к продуктам, так как при этом система будет охлаждаться. Экзотермическая реакция аннулирует повышение температуры сдвигом равновесия в сторону реагентов, так как в этом процессе поглощается энтальпия. Термодинамической основой этого аспекта принципа Ле Шателье–Брауна является уравнение $d(\ln R)/dT = \Delta H/RT^2$, а оно в свою очередь отражает баланс между ΔS системы и $\Delta S (= -\Delta H/T)$ окружающей среды при изменении температуры.

Пример 10. Определить константу равновесия реакции



($\Delta H_{(298\text{К})}^0 = +294,1$ кДж при 273 К, если при $T = 298$ К константа равновесия $K_p = 450$).

Решение:

$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{K_{273}}{K_{298}} = \frac{118700}{8,314} \left(\frac{273 - 298}{273 \cdot 298} \right) = 14277,1 \cdot 0,000307 = -4,39$$

Откуда

$$K_p(273 \text{ К}) / K_p(298 \text{ К}) = e^{-4,39} = 0,0124$$

и

$$K_p(273 \text{ К}) = K_p(298 \text{ К}) \cdot 0,0124 = 450 \cdot 0,0124 = 5,58.$$

Ответ: $K_p(273 \text{ К}) = 5,58$, т. е. для эндотермической реакции уменьшение температуры приводит к уменьшению K_p , что свидетельствует о сдвиге равновесия в сторону исходных веществ.

Пример 11. Определить константу равновесия K_p реакции



при 700 К, если при 500 К $K_p = 588,9$, а тепловой эффект реакции в этом диапазоне температур равен $-99,48$ кДж.

Решение:

Согласно уравнению $\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = \frac{\Delta_r H^0(T_2 - T_1)}{R \cdot T_1 \cdot T_2}$

получим $\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = \frac{-99480(700 - 500)}{8,314 \cdot 700 \cdot 500} = -6,84$.

Откуда $K_p(700 \text{ K}) / K_p(500 \text{ K}) = e^{-6,84} = 0,00108$ и

$$K_p(700 \text{ K}) = K_p(500 \text{ K}) \cdot 0,00108 = 588,9 \cdot 0,00108 = 0,636.$$

Ответ: $K_p(700 \text{ K}) = 0,636$, т. е. для экзотермической реакции повышение температуры приводит к уменьшению K_p в результате сдвига равновесия в сторону исходных веществ.

4.10 ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ УСЛОВИЙ НА ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

При постоянстве внешних условий система может находиться в состоянии равновесия сколь угодно долго. Если изменить эти условия (т. е. оказать на систему какое-либо внешнее воздействие), равновесие нарушается; в системе возникает самопроизвольный процесс, который продолжается до тех пор, пока система опять не достигнет состояния равновесия (уже при новых условиях). Рассмотрим, как влияют на положение равновесия некоторые факторы.

4.10.1 Влияние концентрации и давления.

Рассмотрим несколько возможных случаев смещения равновесия для обратимой реакции в газовой фазе: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$.

1. В систему добавлено исходное вещество. В этом случае

$$\frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} < K_p.$$

По уравнению изотермы химической реакции (4.71) получаем: $\Delta G < 0$. В системе возникнет самопроизвольный химический процесс, направленный в сторону расходования исходных веществ и образования продуктов реакции (химическое равновесие смещается вправо).

2. В систему добавлен продукт реакции. В этом случае

$$\frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} > K_p.$$

Согласно уравнению изотермы химической реакции, $\Delta G > 0$. Химическое равновесие будет смещено влево (в сторону расходования продуктов реакции и образования исходных веществ).

3. Изменено общее давление (для реакций в газовой фазе).

Заметим, что величина K_p и K_C для идеальных газов не зависят от общего давления или от общего объема системы. Однако равновесные значения концентраций и парциальных давлений могут зависеть от объема системы или общего давления в ней. Это означает, что при изменении объема

или давления положение химического равновесия будет сдвигаться в ту или иную сторону. Направление сдвига легко определить прямым расчетом равновесных концентраций (парциальных давлений) при новых условиях.

Рассмотрим, например, газофазную реакцию синтеза аммиака:



Пусть система пришла в состояние равновесия и парциальные давления всех трех веществ приняли свои равновесные значения: $\bar{p} = \bar{p}$. Запишем выражение для константы равновесия K_p :

$$K_p = \frac{[\bar{p}(\text{NH}_3)]^2}{[\bar{p}(\text{N}_2)] \cdot [\bar{p}(\text{H}_2)]^3}.$$

Уменьшим объем системы вдвое. При этом все парциальные давления увеличиваются вдвое:

$$p_{\text{NH}_3} = 2\bar{p}_{\text{NH}_3}; \quad p_{\text{N}_2} = 2\bar{p}_{\text{N}_2}; \quad p_{\text{H}_2} = 2\bar{p}_{\text{H}_2}.$$

Теперь отношение произведений давлений уже не будет равно константе равновесия:

$$\frac{[2\bar{p}_{\text{NH}_3}]^2}{[2\bar{p}_{\text{N}_2}] \cdot [2\bar{p}_{\text{H}_2}]^3} = \frac{1}{4} K_p.$$

Следовательно, состояние системы при уменьшении объема стало неравновесным, и система будет изменяться таким образом, чтобы условие равновесия снова стало выполняться с новыми равновесными давлениями \bar{p}' :

$$p_{\text{NH}_3} \rightarrow \bar{p}'_{\text{NH}_3}; \quad p_{\text{N}_2} \rightarrow \bar{p}'_{\text{N}_2}; \quad p_{\text{H}_2} \rightarrow \bar{p}'_{\text{H}_2}.$$

$$K_p = \frac{[\bar{p}'_{\text{NH}_3}]^2}{[\bar{p}'_{\text{N}_2}] \cdot [\bar{p}'_{\text{H}_2}]^3}.$$

Для этого необходимо, чтобы парциальное давление аммиака увеличилось, а парциальные давления азота и водорода уменьшились. Следовательно, при уменьшении объема (увеличении давления) равновесие реакции синтеза аммиака сдвинется вправо. При увеличении объема (уменьшении давления) равновесие будет сдвигаться в противоположную сторону — влево. Общее правило можно сформулировать так: *при уменьшении объема (увеличении давления) равновесие сдвигается в сторону уменьшения числа молей газообразных веществ в системе, при увеличении объема (уменьшении давления) — в сторону увеличения числа молей газообразных веществ в системе. Если число молей газообразных веществ в ходе реакции не изменяется, то изменение объема и давления не влияет на положение равновесия.*

Это правило носит название принципа Ле Шателье–Брауна.

Из анализа уравнения изотермы химической реакции видно, что, меняя начальные концентрации (парциальные давления) веществ, в принципе, можно менять и направление протекания реакции.

Необходимо отметить, что изменение концентрации или давления, смещая равновесие, не изменяет величину константы равновесия, которая зависит только от природы реагирующих веществ и температуры.

4.10.2 Влияние температуры на положение равновесия.

Повышение либо понижение температуры означает приобретение либо потерю системой энергии и, следовательно, должно изменять величину константы равновесия.

Изобара и изохора Вант-Гоффа связывают изменение константы химического равновесия с тепловым эффектом реакции в изобарных и изохорных условиях соответственно. Очевидно, что чем больше по абсолютной величине тепловой эффект химической реакции, тем сильнее влияет температура на величину константы равновесия. Если реакция не сопровождается тепловым эффектом, то константа равновесия не зависит от температуры.

Экзотермические реакции: $\Delta H^0 < 0$. В этом случае, согласно (4.76), температурный коэффициент логарифма константы равновесия отрицателен, т. е. $d \ln K / dT < 0$. Отсюда следует, что с ростом аргумента T величина $\ln K$, а значит и K уменьшается. Таким образом, повышение температуры уменьшает величину константы равновесия экзотермической реакции, т. е. смещает равновесие влево.

Эндотермические реакции: $\Delta H^0 > 0$. В этом случае температурный коэффициент логарифма константы равновесия положителен; повышение температуры ($d \ln K / dT > 0$) увеличивает величину константы равновесия эндотермической реакции (смещает равновесие вправо).

Если $\Delta H^0 = 0$; $d \ln K / dT = 0$. Функция $\ln K_p$, а также и K_p не зависит от температуры, то есть $K = const$ при $T = const$.

Графики зависимостей константы равновесия от температуры для экзотермических и эндотермических реакций приведены на рис. 4.3.

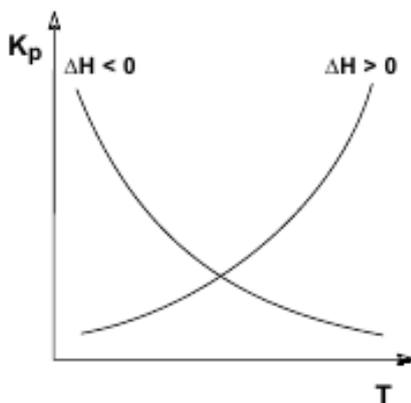


Рис. 4.3. Зависимость константы равновесия от температуры

Проведенный анализ является частным случаем применения принципа Ле-Шателье–Брауна, когда внешним, взаимодействующим на систему, фактором является температура (то есть как влияет изменение температуры на смещение равновесия в случае эндо- и экзотермических реакций): если к равновесной системе подводится энергия в форме теплоты, то в системе происходят изменения, чтобы ослабить это воздействие, т. е. ослабить процессы, идущие с поглощением теплоты.

Действие рассмотренных нами факторов (давления, концентрации и температуры), равно как и любых других, на систему, находящуюся в состоянии равновесия, обобщает *принцип смещения равновесия*, называемый *принципом Ле Шателье–Брауна*:

Если на систему, находящуюся в состоянии истинного равновесия, оказывается внешнее воздействие, то в системе возникает самопроизвольный процесс, компенсирующий данное воздействие.

Принцип Ле Шателье–Брауна является одним из следствий второго начала термодинамики и применим к любым макроскопическим системам, находящимся в состоянии истинного равновесия.

Резюмируя все вышеизложенное в этой главе, можно прийти к следующему заключению. В рамках термодинамического подхода можно рассмотреть процесс химического превращения более подробно и более глубоко, чем при учете только стехиометрии реакций. Во-первых, термодинамика вскрывает важнейшую роль энергетического аспекта химических превращений, придавая ясный физический смысл понятию «химическое сродство», а именно: химическое сродство определяется как скорость уменьшения энергии Гиббса системы при протекании химического превращения ($\Delta_r G = -(dG/d\chi)_{p,T}$).

Соотношение $A'_{\max} = \Delta_r G$ при $T = const$ говорит о том, что убыль энергии Гиббса равна максимальной полезной работе обратимо идущего процесса. Иными словами, при $p, T = const$ мерой химического сродства будет служить максимальная полезная работа процесса.

Во-вторых, в рамках термодинамики становится возможным количественное описание химического равновесия как частного случая общего термодинамического равновесия.

В-третьих, среди всех в принципе возможных, с позиций стехиометрии, химических превращений термодинамика позволяет указать те, которые в данных условиях могут осуществляться самопроизвольно. С другой стороны, термодинамика дает возможность определить необходимые условия, при которых желательная реакция может протекать самопроизвольно.

ТЕСТОВЫЙ САМОКОНТРОЛЬ

Тема «Термодинамика химического равновесия»

1. Химическое равновесие в реакционной системе достигается при условиях, когда:

- а) $\Delta G > 0$; в) $\Delta G < 0$;
б) $\Delta G = 0$; г) скорость прямой и обратной реакций равны.

2. Среди приведенных ниже реакций указать обратимую гомогенную реакцию:

- а) $3\text{Fe}_{(\text{тв})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})} = \text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{тв})} + 4\text{H}_{2(\text{г})}$,
б) $\text{C}_{(\text{тв})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})} = \text{O}_{(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})}$,
в) $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_{2(\text{г})}$,
г) $2\text{Na}_{(\text{тв})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})} = 2\text{NaOH} + \text{H}_{2(\text{г})}$,
д) $\text{N}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{NO}_{(\text{г})}$.

3. В каком случае наступает состояние термодинамического равновесия?

- а) $\Delta H = T\Delta S$; б) $\Delta H > 0, \Delta S = 0$; в) $\Delta G < 0$; г) $\Delta G > 0$?

4. При каком условии в изолированной системе наступает состояние равновесия?

- а) $\Delta S < 0$; б) $S = 0$; в) $\Delta S = 0$; г) $\Delta S = \text{максимум}$.

5. Состав равновесной смеси веществ и выход продуктов обратной реакции характеризуются:

- а) отношением констант скорости прямой и скорости обратной реакций;
б) скоростью реакции при наступлении химического равновесия;
в) скоростью реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных один моль/л;
г) константой химического равновесия.

6. Какое выражение соответствует константе равновесия обратимого процесса термического разложения хлорида аммония $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{т})} = \text{NH}_{3(\text{г})} + \text{HCl}_{(\text{г})}$?

- а) $K = \frac{[\text{NH}_3][\text{HCl}]}{[\text{NH}_4\text{Cl}]}$; в) $K = \frac{[\text{NH}_3] + [\text{HCl}]}{[\text{NH}_4\text{Cl}]}$;
б) $K = [\text{NH}_3][\text{HCl}]$; г) $K = \frac{[\text{NH}_4\text{Cl}]}{[\text{NH}_3][\text{HCl}]}$

7. Какое выражение соответствует константе равновесия обратимого процесса гидролиза $\text{CH}_3\text{COO}^-_{(p-p)} + \text{HON} = \text{CH}_3\text{COOH}_{(p-p)} + \text{OH}^-_{(p-p)}$?

а) $K = [\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]$;

б) $K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$;

в) $K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}$;

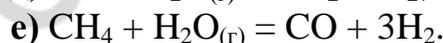
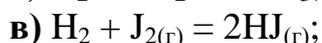
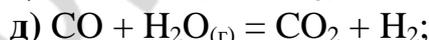
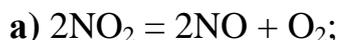
г) $K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{HON}]}$.

8. Рассчитать константу равновесия реакции $\text{N}_2\text{O}_{4(g)} = 2\text{NO}_{2(g)}$, которая протекает в объеме 3 литра, если равновесная смесь содержит 0,3 моль NO_2 и 0,6 моль N_2O_4 .

9. При каком значении константы равновесия обратимой реакции $\text{A}_{(г)} + \text{B}_{(г)} = \text{D}_{(г)}$ равновесие сильнее всего будет смещено в сторону продукта реакции?

а) $4 \cdot 10^1$; б) $4 \cdot 10^{-1}$; в) 500; г) $4 \cdot 10^{-3}$; д) $2 \cdot 10^2$.

10. Реакции в идеальной газовой фазе, для которых константы равновесия, выраженные через равновесные парциальные давления, молярные доли или молярные концентрации численно совпадают:



11. Выражение связи термодинамической константы равновесия (K) реакции $\text{CaO}_{(тв)} + \text{CO}_{2(г)} = \text{CaCO}_{3(тв)}$ с константами равновесия ($K_1 - K_3$) следующих реакций: $\text{Ca}_{(тв)} + 1/2\text{O}_2 = \text{CaO}_{(тв)}$ (K_1), $\text{C}_{(тв, графит)} + \text{O}_2 = \text{CO}_{2(г)}$ (K_2), $\text{Ca}_{(тв)} + \text{C}_{(тв)} + 3/2\text{O}_2 = \text{CaCO}_{3(тв)}$ (K_3):

а) $K = K_1 K_2 K_3$;

г) $K = (K_1^2 K_3)/K_2$;

б) $K = (K_1 K_2)/K_3$;

д) $K = (K_2^2 K_3)/K_1$;

в) $K = K_3/(K_1 K_2)$;

е) $K = (K_1 K_3)/K_2^2$.

12. Для химической реакции в идеальной газовой смеси $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ константа равновесия K_p , выраженная через равновесные парциальные давления, связана с константой равновесия K_c , выраженной через равновесные молярные концентрации, выражением $K_p = K_c(RT)^n$, где n — некоторое целое число. Укажите число n .

а) 1; б) 2; в) 4; г) 6.

13. Для химической реакции в идеальной газовой смеси $2\text{NO}_{2(г)} = 2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_2$ константа равновесия K_x , выраженная через равновесные молярные доли, связана с константой равновесия K_c , выраженной через

равновесные молярные концентрации, и с равновесным общим давлением P выражением $K_x = K_c(RT/P)^n$, где n — некоторое целое число. Укажите число n .

- а) 1; б) 3; в) 5; г) 2.

14. Установите соответствие между математическим выражением и его описанием:

- | | |
|--|---|
| а) $(\partial \ln K_c / \partial T)_v = \Delta U / RT^2$; | 1) уравнение изобары химической реакции; |
| б) $(\partial \ln K_p / \partial T)_p = \Delta H / RT^2$; | 2) уравнение изотермы химической реакции; |
| в) $\Delta G = RT(\ln[(C_E^e \cdot C_D^d) / (C_A^a \cdot C_B^b)] - \ln K_c)$; | 3) уравнение изохоры химической реакции. |

15. Какую зависимость выражает уравнение изотермы химической реакции?

- а) зависимость ΔG^0 обратимой реакции от константы равновесия и исходного состава реагирующих веществ;
 б) зависимость константы равновесия от температуры;
 в) зависимость константы равновесия от давления в системе;
 г) зависимость константы скорости реакции от температуры.

16. Уравнение изотермы Вант-Гоффа для химической реакции в идеальной газовой фазе:

а) $\Delta G = \Delta G^\bullet + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p$;	б) $\left(\frac{\partial \frac{\Delta G}{T}}{\partial T} \right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$;
в) $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$;	г) $\Delta G_{p,T} = \Delta G^\bullet + RT \ln \frac{\prod_i P_i^{\nu_i}}{\prod_j P_j^{\nu_j}}$.

17. При некоторой температуре константа равновесия обратимой реакции $A_{(гв)} + B_{(г)} = D_{(г)}$ намного больше единицы ($K \gg 1$). Используя уравнение $\Delta G^0 = -RT \ln K$ указать, какое из приведенных утверждений для стандартного изменения энергии Гиббса этой реакции будет правильным:

- а) $\Delta G^0 > 0$; б) $\Delta G^0 < 0$; в) $\Delta G^0 = 0$; г) $\Delta G^0 \gg 1$; д) $\Delta G^0 < 1$.

18. Стандартное изменение энергии Гиббса (ΔG^0) реакции $A_{(г)} + B_{(г)} = D_{(г)}$ при 500 К равно 28670 Дж. Используя уравнение изотермы химической реакции при стандартных условиях $\Delta G^0 = -2,3RT \lg K_p$, рассчитать значение, константы равновесия данной реакции при 500 К:

- а) $1 \cdot 10^3$; б) $1 \cdot 10^{-3}$; в) 3,0; г) -3,0; д) $1 \cdot 10^2$.

19. Для реакции $\text{PCl}_{5(g)} = \text{PCl}_{3(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$ в идеальной газовой смеси при температуре 298 К стандартное изменение энергии Гиббса (ΔG^0_T) равно 36,57 кДж, а изменение энергии Гиббса $\Delta G_{P,T}$ составляет 22,89 кДж при парциальных давлениях компонентов, равных $P(\text{Cl}_2) = 0,1$ атм, $P(\text{PCl}_3) = 0,02$ атм, $P(\text{PCl}_5) = 0,5$ атм. Приведенные значения изменения энергии Гиббса указывают на то, что:

а) при заданных начальных условиях (P, T) количество PCl_5 в смеси будет уменьшаться в результате самопроизвольной реакции;

б) при заданных начальных условиях (P, T) количество PCl_5 в смеси будет увеличиваться в результате самопроизвольной реакции;

в) указанная реакция при заданных начальных условиях (P, T) самопроизвольно протекает слева направо;

г) указанная реакция при заданных начальных условиях (P, T) самопроизвольно протекает справа налево;

д) в данной системе при указанных условиях невозможно какое-либо химическое превращение;

е) термодинамическая константа равновесия указанной реакции при данной температуре больше единицы;

з) термодинамическая константа равновесия указанной реакции при данной температуре меньше единицы.

20. Самопроизвольно протекающая химическая реакция сопровождается понижением энтальпии. Как изменяется константа химического равновесия этой реакции при уменьшении температуры?

а) не изменяется;

б) может как уменьшиться, так и увеличиться;

в) уменьшается;

г) возрастает.

21. С увеличением температуры значение константы равновесия реакции $\text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{H}_{2(г)} + 1/2\text{O}_{2(г)}$ возрастает. Каков знак ΔH^0 этой реакции?

а) $\Delta H^0 > 0$; в) $\Delta H^0 = 0$;

б) $\Delta H^0 < 0$; г) может быть и больше нуля, и меньше нуля.

22. Что определяет принцип Ле-Шателье?

а) влияние внешнего воздействия на направление смещения направления химического равновесия обратимого процесса;

б) возможность протекания самопроизвольного процесса;

в) изменение скорости любой гомогенной реакции при изменении внешних условий их проведения;

г) изменение теплового эффекта изобарного процесса при изменении температуры,

д) изменение константы равновесия при изменении температуры.

23. В каком случае изменение давления не вызывает смещения равновесия обратимой реакции, протекающей с участием газообразных веществ?

- а) когда число молекул газов увеличивается при протекании прямой реакции;
- б) когда реакция протекает без изменения числа молекул газов;
- в) когда число газообразных молекул увеличивается при протекании обратной реакции;
- г) изменение давления смещает равновесие любой обратимой реакции;
- д) когда обратимая реакция протекает с выделением тепла.

24. В каком направлении смещается равновесие обратимой реакции при охлаждении системы?

- а) в сторону эндотермической реакции;
- б) всегда в сторону обратной реакции;
- в) равновесие не смещается при изменении температуры;
- г) в сторону экзотермической реакции;
- д) всегда в сторону прямой реакции.

25. Действие какого фактора никогда не вызывает смещения химического равновесия любой обратимой реакции?

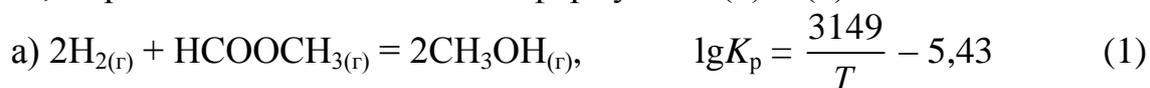
- а) изменение температуры;
- б) изменение давления;
- г) введение в систему катализатора;
- в) изменение концентрации исходного вещества;
- д) изменение концентрации одного из продукта обратимой реакции.

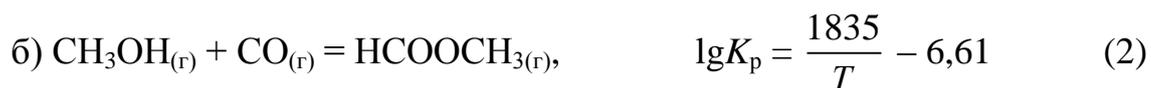
26. Для химической реакции в идеальной газовой фазе $C_2H_{4(g)} + H_2O_{(г)} = C_2H_5OH_{(г)}$ стандартное изменение энтальпии отрицательно и составляет около -47 кДж. Для увеличения выхода продукта необходимо:

- а) увеличить температуру и давление;
- б) увеличить температуру, уменьшить давление;
- в) уменьшить температуру, увеличить давление;
- г) уменьшить температуру и давление;
- д) увеличить только температуру, т. к. давление не влияет на равновесный выход;
- е) уменьшить только температуру, т. к. давление не влияет на равновесный выход.

ЗАДАЧИ

1. Константы равновесия реакций (а) и (б), найденные экспериментально, выражаются соответственно формулами (1) и (2):





Определить стандартный тепловой эффект реакции (в) $\text{CO}_{(r)} + 2\text{H}_{2(r)} = \text{CH}_3\text{OH}_{(r)}$.

Ответ: $-95383,4$ Дж/моль.

2. Определить при $p = \text{const}$ тепловой эффект реакции $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$, считая его постоянным в пределах $2000\text{--}2500$ К, если $K_p = 3,97 \cdot 10^{-1}$ при 2000 К и $K_p = 2,29 \cdot 10^{-5}$ при 2500 К.

Ответ: -811 кДж/моль.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РАБОТЫ

Изучение термохимии, а в частности, калориметрии как метода физико-химического анализа играет важную роль в системе фармацевтического образования, так как специальность провизора имеет аналитическую направленность.

Калориметр — прибор, служащий для измерения тепловых эффектов различных физико-химических процессов, а также для определения теплоемкостей. Важнейшими частями калориметра являются: калориметрический сосуд, емкость с калориметрической жидкостью, в которой растворяется исследуемое вещество, и защитная оболочка, уменьшающая тепловое взаимодействие калориметра с окружающей средой. В крышке калориметра имеются отверстия, куда вставляются пробирка с исследуемым веществом и датчик температуры. Совокупность частей калориметра, между которыми распределяется тепло процесса, называется калориметрической системой.

Температура калориметрической жидкости обычно изменяется со временем вследствие теплообмена с окружающим воздухом: она может повышаться или понижаться в зависимости от разности температур воздуха и калориметрической жидкости. В ходе опыта необходимо измерить только изменение температуры за счет проводимого процесса.

Все лабораторные работы в разделе «Термохимия» осуществляются с использованием учебно-лабораторного комплекса «Химия», состоящего из центрального контроллера и модуля «Термостат» в комплекте с термодатчиком. Термостат используется в пассивном режиме как калориметр. В ходе выполнения работ также необходимо использование мешалки.

Измерение температуры раствора контролируется датчиком температуры, который подключается к измерительным каналам «температура» (1-му или 2-му) термостата, режимы работы центрального контроллера — с помощью компьютера.

Перед выполнением экспериментальных работ необходимо изучить правила работы с УЛК «Химия», способы обработки полученных данных, которые указаны в прил. 3.

Работа 1. Определение константы термостата-калориметра.

Цель работы: определить постоянную калориметра с изотермической оболочкой по теплоте растворения NH_4Cl .

Приборы и реактивы: учебно-лабораторный комплекс «Химия», компьютер с программой elsms2.exe, весы электронные, стеклянный стаканчик 150 см^3 , вода дистиллированная, хлорид аммония.

Ход работы: включить прибор и установить необходимые настройки согласно указаниям по работе с учебно-лабораторным комплексом «Химия» (прил. 3).

В стакан для измерений с помощью мерного цилиндра внести 100 см³ дистиллированной воды, установить стакан в калориметр и закрыть крышкой с укрепленным в ней датчиком температуры. (**Внимание!!!** Все отверстия в крышке должны быть плотно закрыты пробками.)

Взвесить навеску соли NH₄Cl массой 3,000 г на электронных весах и количественно перенести в пробирку. Пробирку вставить в отверстие крышки калориметра. (**Подождать** пока изменение температуры калориметрической жидкости в стакане не станет одинаковым или незначительным и изменение температуры не будет наблюдаться в течение 5 минут).

Включить запись данных в банк памяти согласно указаниям по работе с учебно-лабораторным комплексом «Химия» (прил. 3). Подождать пока контроллер запишет 10 показаний в ячейки.

Затем **быстро** (!!!) высыпать соль из пробирки в воду через отверстие в калориметрическом сосуде и закрыть его пробкой. Проводить измерение пока все ячейки банка памяти (100) не будут заполнены.

На основании полученных в ходе эксперимента данных построить график зависимости изменения температуры от времени.

По графику определить действительное изменение температуры при растворении соли ΔT и рассчитать постоянную калориметра по формуле:

$$K = \pm \frac{Q}{\Delta T} - (m_c - m_b) \cdot c_p,$$

где, если $\Delta T > 0$, то перед формулой «+», если $\Delta T < 0$, то перед формулой «-»; K — постоянная калориметра; Q — теплота растворения соли, Дж (значение взять из справочных данных); ΔT — действительное изменение температуры процесса растворения NH₄Cl, найденное графическим методом из полученных в ходе эксперимента данных; m_c — масса соли, г; m_b — масса воды, г; c — теплоемкость раствора, Дж/(г·К); (теплоемкости разбавленных растворов неорганических солей в воде практически одинаковы и незначительно отличаются от теплоемкости воды: $c_p = 4,18$ Дж/(г·К)).

Полученные данные внести в таблицу:

Q , Дж	
ΔT	
m_c , г	
m_b , г	
c , Дж/(г·К)	
K	

Расчет теплоты растворения соли NH₄Cl по справочным данным:

Значение Q получаем с помощью значений из справочника:

Для соли NH ₄ Cl	Моляльность C_m , моль/кг	Интегральная теплота растворения ΔH_m , кДж/моль
	0,5	15,27
	1,0	15,31

Моляльность используемого раствора соли $C_m = 0,56$ моль/кг. Интегральную теплоту растворения для этого значения моляльности найдем методом интерполяции.

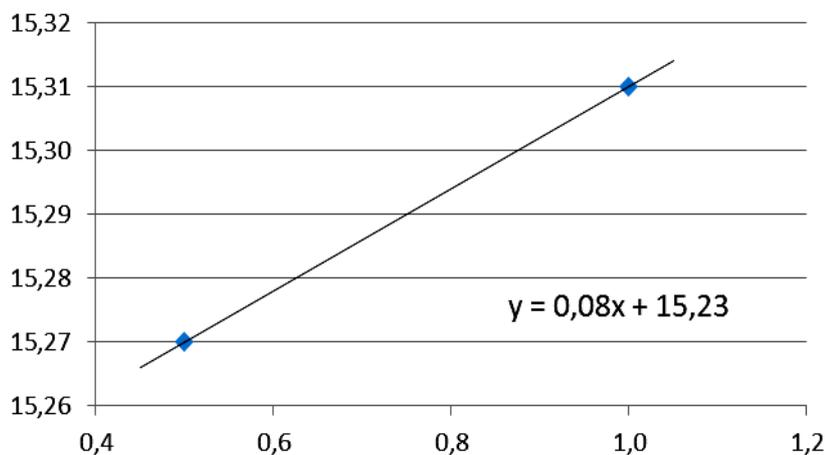


Рис. 5.1. Зависимость интегральной теплоты растворения от моляльности для NH_4Cl

$$\Delta H_m = 0,08 \cdot C_m + 15,23.$$

Рассчитаем значение интегральной теплоты растворения для используемого раствора:

$$\Delta H_m = 0,08 \cdot 0,56 + 15,23 = 15,27 \text{ кДж/моль} = 15,27 \cdot 10^3 / 53,5 = 285 \text{ Дж/г.}$$

При растворении 3 г соли NH_4Cl :

$$Q = 285 \cdot 3 = 855 \text{ Дж.}$$

Это результат подставляем в формулу для расчета константы калориметра K .

Работа 2. Определение теплоты реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием.

Цель работы: определить теплоту, которая выделяется при нейтрализации сильной кислоты сильным основанием.

Приборы и реактивы: учебно-лабораторный комплекс «Химия», компьютер с программой elsms2.exe, стеклянный стаканчик на 150 см^3 , вода дистиллированная, пробирка, раствор NaOH с $C = 0,15$ моль/ дм^3 и раствор HCl с $C = 5$ моль/ дм^3 .

Обоснование работы: при взаимодействии одного моль эквивалента сильной кислоты с одним моль эквивалента сильного основания, независимо от их природы, в разбавленных водных растворах выделяется почти одинаковое количество теплоты ($55,9$ кДж/моль при 298 K).

Постоянство численных значений теплоты реакции нейтрализации связано с тем, что при взаимодействии сильных кислот и оснований, которые в водных растворах полностью диссоциированы, молекулы воды образуются из ионов H^+ (точнее из ионов гидроксония — H_3O^+) кислоты и гидроксид-ионов OH^- основания: $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$.

При определении тепловых эффектов нейтрализации необходимо учитывать, что при сливании растворов кислоты и основания происходит изменение объемов, т. е. нужно учитывать еще две промежуточные теплоты разбавления.

Ход работы: включить и установить необходимые настройки для опыта согласно указаниям по работе с УЛК «Химия» (прил. 3).

В стакан для измерений с помощью мерного цилиндра набрать 100 см^3 дистиллированной воды, установить стакан в калориметр и закрыть крышкой с укрепленным в ней датчиком температуры. (**Внимание!!!** Все отверстия в крышке калориметра должны быть плотно закрыты пробками.)

Пробирку с раствором HCl объемом 3 мл вставить в отверстие крышки калориметра. (**Подождать** пока изменение температуры калориметрической жидкости в стакане не станет одинаковым или незначительным и изменение температуры не будет наблюдаться в течение 5 минут).

Включить запись данных в банк памяти согласно указаниям по работе с учебно-лабораторным комплексом «Химия». Подождать пока контроллер запишет 10 показаний в ячейки.

Затем **быстро** (!!!) вылить раствор кислоты из пробирки в воду через отверстие в калориметрическом сосуде и закрыть его пробкой. Проводить измерение пока все ячейки банка памяти (100) не будут заполнены.

Вылить содержимое стакана в емкость для отходов. Стакан промыть проточной водой, а затем ополоснуть дистиллированной водой.

На основании полученных в ходе эксперимента данных построить график зависимости изменения температуры от времени.

В стакан для измерений с помощью мерного цилиндра набрать 100 см^3 раствора NaOH. Установить стакан в калориметр и закрыть крышкой с укрепленным в ней датчиком температуры. (**Внимание!!!** Все отверстия в крышке калориметра должны быть плотно закрыты пробками.)

Пробирку с раствором HCl объемом 3 мл вставить в отверстие крышки калориметра. (**Подождать** пока изменение температуры калориметрической жидкости в стакане не станет одинаковым или незначительным и изменение температуры не будет наблюдаться в течение 5 минут).

Включить запись данных в банк памяти согласно указаниям по работе с учебно-лабораторным комплексом «Химия» (прил. 3). Подождать пока контроллер запишет 10 показаний в ячейки.

Затем **быстро** (!!!) вылить раствор кислоты из пробирки в стакан через отверстие в калориметрическом сосуде и закрыть его пробкой. Проводить измерение пока все ячейки банка памяти (100) не будут заполнены.

На основании полученных в ходе эксперимента данных построить два графика зависимости изменения температуры от времени:

- 1) изменение температуры при разведении кислоты,
- 2) изменение температуры при нейтрализации кислоты основанием.

По графикам определить действительное изменение температуры при разведении раствора кислоты и при нейтрализации кислоты щелочью, и рассчитать теплоту реакции нейтрализации.

В данной работе к большому объему щелочи прибавляется небольшой объем кислоты, поэтому объем щелочи мало изменится при вливании в нее кислоты, теплота разведения щелочи кислотой мала, и ею можно пренебречь. Теплота разведения кислоты щелочью в этом случае велика, и ее нужно учитывать при определении теплоты нейтрализации. Тогда

$$Q_1 = Q + Q_2,$$

где Q — теплота нейтрализации; Q_1 — теплота нейтрализации и разведения; Q_2 — теплота разведения.

Теплоту реакции нейтрализации определяют по формуле:

$$Q = (m_1c_1 + m_2c_2 + K) \cdot \Delta T_1 - (m_2c_2 + m_3c_3 + K) \cdot \Delta T_2,$$

где m_1, c_1 — масса и теплоемкость раствора щелочи; m_2, c_2 — масса и теплоемкость раствора кислоты; m_3, c_3 — масса и теплоемкость воды; $\Delta T_1, \Delta T_2$ — разность температур при нейтрализации и разведении соответственно.

Если принять, что теплоемкости растворов щелочи и кислоты приблизительно равны теплоемкости воды ($c_1 = c_2 = c_3 = c$), то формула для расчета теплоты реакции нейтрализации примет вид:

$$Q = (m_1c + m_2c + K) \cdot (\Delta T_1 - \Delta T_2).$$

Полученное численное значение теплоты пересчитать на 1 моль кислоты:

$$q = \frac{Q \cdot 1000}{V \cdot C},$$

где V — объем раствора кислоты, см^3 ; C — концентрация кислоты, моль/дм^3 .

В выводе по численному значению теплоты определить, экзо- или эндотермической является реакция нейтрализации.

Работа 3. Определение теплоты диссоциации слабого основания.

Цель работы: определить теплоту диссоциации слабого основания $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Приборы и реактивы: учебно-лабораторный комплекс «Химия»; компьютер с программой `elsms2.exe`; стеклянный стаканчик на 150 см^3 , вода дистиллированная, пробирка, раствор $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с $C = 5 \text{ моль/дм}^3$ и раствор HCl с $C = 0,15 \text{ моль/дм}^3$.

Обоснование работы: слабые электролиты, в частности слабые кислоты и основания в растворе диссоциируют на ионы не полностью. Поэтому при смешивании слабой кислоты с сильным основанием или слабого основания с сильной кислотой наряду с образованием воды из ионов H^+ и OH^-

идет процесс диссоциации слабой кислоты или слабого основания. Так как при смешивании необходимо учитывать разведение кислот и оснований, то тепловой эффект смешения в этом случае будет равен сумме следующих тепловых эффектов:

- 1 — теплоты образования воды из ионов;
- 2 — теплоты диссоциации слабой кислоты или слабого основания;
- 3 — теплоты разведения раствора кислоты раствором основания;
- 4 — теплоты разведения раствора основания раствором кислоты.

Ход работы. Включить и установить необходимые настройки для опыта согласно указаниям по работе с УЛК «Химия» (прил. 3).

В стакан для измерений с помощью мерного цилиндра набрать 100 см^3 дистиллированной воды, установить стакан в калориметр и закрыть крышкой с укрепленным в ней датчиком температуры. (**Внимание!!!** Все отверстия в крышке калориметра должны быть плотно закрыты пробками.)

Пробирку с раствором $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ объемом 3 мл вставить в отверстие крышки калориметра. (**Подождать** пока изменение температуры калориметрической жидкости в стакане не станет одинаковым или незначительным и изменение температуры не будет наблюдаться в течение 5 минут).

Включить запись данных в банк памяти согласно указаниям по работе с учебно-лабораторным комплексом «Химия». Подождать пока контроллер запишет 10 показаний в ячейки.

Затем **быстро** (!!!) вылить раствор аммиака из пробирки в воду через отверстие в калориметрическом сосуде и закрыть его пробкой. Проводить измерение пока все ячейки банка памяти (100) не будут заполнены.

Вылить содержимое стакана в емкость для отходов. Стакан промыть проточной водой, а затем ополоснуть дистиллированной водой.

На основании полученных в ходе эксперимента данных построить график зависимости изменения температуры от времени.

В стакан для измерений с помощью мерного цилиндра набрать 100 см^3 раствора HCl . Установить стакан в калориметр и закрыть крышкой с укрепленным в ней датчиком температуры. (**Внимание!!!** Все отверстия в крышке калориметра должны быть плотно закрыты пробками.)

Пробирку с раствором $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ объемом 3 мл вставить в отверстие крышки калориметра. (**Подождать** пока изменение температуры калориметрической жидкости в стакане не станет одинаковым или незначительным и изменение температуры не будет наблюдаться в течение 5 минут).

Включить запись данных в банк памяти согласно указаниям по работе с учебно-лабораторным комплексом «Химия». Подождать пока контроллер запишет 10 показаний в ячейки.

Затем **быстро** (!!!) вылить раствор аммиака из пробирки в стакан через отверстие в калориметрическом сосуде и закрыть его пробкой. Проводить измерение пока все ячейки банка памяти (100) не будут заполнены.

На основании полученных в ходе эксперимента данных построить два графика зависимости изменения температуры от времени: 1) изменение температуры при разведении раствора слабого основания, 2) изменение температуры при нейтрализации сильной кислоты слабым основанием.

По графикам определить действительное изменение температуры при разведении раствора аммиака и при нейтрализации кислоты основанием, и рассчитать теплоту диссоциации слабого основания $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

В данной работе к большому объему раствора кислоты прибавляется небольшой объем раствора основания, поэтому объем раствора кислоты мало изменится при вливании в нее основания, теплота разведения кислоты мала, и ею можно пренебречь. Теплота разведения раствора основания кислотой в этом случае велика, и ее нужно учитывать при определении теплоты нейтрализации. Тогда

$$Q_1 = Q_2 + Q_3 + Q_{\text{дисс}},$$

где $Q_{\text{дисс}}$ — теплота диссоциации; Q_1 — теплота нейтрализации и разведения; Q_2 — теплота образования воды; Q_3 — теплота разведения.

Теплоту диссоциации определяют по формуле (приняв, что теплоемкости растворов основания и кислоты приблизительно равны теплоемкости воды ($c_1 = c_2 = c_3 = c$)):

$$Q_{\text{дисс}} = (m_1c + m_2c + K) \cdot \Delta T_1 - Q_2 - (m_1c + m_3c + K) \cdot \Delta T_2,$$

где m_1, c_1 — масса и теплоемкость раствора основания; m_2, c_2 — масса и теплоемкость раствора кислоты; m_3, c_3 — масса и теплоемкость воды; $\Delta T_1, \Delta T_2$ — разность температур при нейтрализации и разведении соответственно; Q_2 — теплота образования воды (использовать значение полученное в лабораторной работе «Определение теплоты реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием»)

Полученное численное значение теплоты пересчитать на 1 моль основания:

$$q = \frac{Q \cdot 1000}{V \cdot C},$$

где V — объем раствора основания, см^3 ; C — концентрация основания, моль/ дм^3 .

В выводе по численному значению теплоты определить, экзо- или эндотермической является реакция нейтрализации.

Работа 4. Определение теплоты растворения безводной соли сульфата меди.

Цель работы: определить теплоту растворения безводного сульфата меди (II) CuSO_4 .

Приборы и реактивы: учебно-лабораторный комплекс «Химия»; компьютер с программой elsms2.exe; стеклянный стаканчик на 150 см³; вода дистиллированная; пробирка; навеска соли CuSO₄ массой 3 г.

Ход работы. Включить и установить необходимые настройки для опыта согласно указаниям по работе с УЛК «Химия» (прил. 3).

В стакан для измерений с помощью мерного цилиндра набрать 100 см³ дистиллированной воды, установить стакан в калориметр и закрыть крышкой с укрепленным в ней датчиком температуры. (**Внимание!!!** Все отверстия в крышке калориметра должны быть плотно закрыты пробками.)

Пробирку с точной навеской соли CuSO₄ массой 3 г вставить в отверстие крышки калориметра. (**Подождать** пока изменение температуры калориметрической жидкости в стакане не станет одинаковым или незначительным и изменение температуры не будет наблюдаться в течение 5 минут).

Включить запись данных в банк памяти согласно указаниям по работе с учебно-лабораторным комплексом «Химия». Подождать пока контроллер запишет 10 показаний в ячейки. Затем **быстро** (!!!) высыпать соль из пробирки в воду через отверстие в калориметрическом сосуде и закрыть его пробкой. (Проводить измерения пока все ячейки банка памяти (100) не будут заполнены.)

На основании полученных данных построить график зависимости изменения температуры от времени.

По графику определить действительное изменение температуры при растворении соли и рассчитать теплоту растворения CuSO₄ по формуле:

$$Q = [(m_c + m_b)c + K] \cdot \Delta T,$$

где Q — теплота растворения соли, Дж; K — постоянная калориметра, (использовать значение полученное в лабораторной работе «Определение константы термостата-калориметра»); ΔT — действительное изменение температуры процесса растворения CuSO₄, найденное графическим методом из данных полученных в ходе эксперимента; m_c — масса соли, г; m_b — масса воды, г; c — теплоемкость раствора (теплоемкости разбавленных растворов неорганических солей в воде практически одинаковы и незначительно отличаются от теплоемкости воды $c_p = 4,18$ Дж/(гК)).

Удельную теплоту растворения рассчитать по формуле:

$$q = \frac{Q}{m_c},$$

где q — удельная теплота растворения, Дж/г; Q — теплота растворения соли, Дж; m_c — масса соли, г.

Работа 5. Определение удельной теплоты гидратации.

Цель работы: определить теплоту гидратообразования $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Приборы и реактивы: учебно-лабораторный комплекс «Химия», компьютер с программой `elsms2.exe`; стеклянный стаканчик объемом 150 см^3 , вода дистиллированная, навеска соли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ массой 3 г.

Ход работы. Включить прибор и установить необходимые настройки для опыта согласно указаниям по работе с УЛК «Химия» (прил. 3).

В стакан для измерений с помощью мерного цилиндра набрать 100 см^3 дистиллированной воды, установить стакан в калориметр и закрыть крышкой с укрепленным в ней датчиком температуры. (**Внимание!** Все отверстия в крышке калориметра должны быть плотно закрыты пробками.)

Пробирку с точной навеской соли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ массой 3 г вставить в отверстие крышки калориметра. (Подождать, пока изменение температуры калориметрической жидкости в стакане не станет одинаковым и незначительным или не будет наблюдаться не менее 5 минут.)

Включить запись данных в банк памяти согласно указаниям по работе с УЛК «Химия». Подождать, пока контроллер запишет 10 показаний в ячейки. Затем **быстро** (!) высыпать соль из пробирки в воду через отверстие в калориметрическом сосуде и закрыть его пробкой.

На основании полученных данных построить график зависимости изменения температуры от времени. По графику определить действительное изменение температуры при растворении соли и рассчитать теплоту растворения $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Для определения теплоты растворения соли использовать формулу:

$$Q = [(m_c + m_b)c + K] \Delta T,$$

где Q — теплота растворения соли, Дж; K — постоянная калориметра (использовать значение, полученное в ходе лабораторной работы «Определение константы термостата-калориметра»); ΔT — действительное изменение температуры процесса растворения $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, найденное графическим методом из данных, полученных в ходе эксперимента; m_c — масса соли, г; m_b — масса воды, г; c — теплоемкость раствора (теплоемкости разбавленных растворов неорганических солей в воде практически одинаковы и незначительно отличаются от теплоемкости воды $c_p = 4,18 \text{ Дж}/(\text{г}\cdot\text{К})$).

Рассчитать удельную теплоту растворения по формуле:

$$q = \frac{Q}{m_c},$$

где q — удельная теплота растворения, Дж/г; Q — теплота растворения соли, Дж; m_c — масса соли, г.

Разность теплот растворения безводной соли и кристаллогидрата будет равна теплоте гидратообразования. Рассчитывается при помощи формулы:

$$Q_{\text{гидр}} = Q(\text{CuSO}_4) - Q(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}).$$

ЧТО ТАКОЕ ЛОГАРИФМЫ?

Любое число всегда можно представить как другое число, возведенное в некоторую степень. Если y означает произвольное число, то можно записать:

$$y = a^x, \quad (1)$$

где x — показатель степени, в которую нужно возвести число a , чтобы получить число y . На языке логарифмов x называется «логарифмом y по основанию a », что записывается следующим образом:

$$\log_a y = x. \quad (2)$$

Если выбрать в качестве основания число 2 ($a = 2$) и положить $y = 4$, то запись (1) принимает вид:

$$4 = 2^2,$$

или в логарифмической форме:

$$\log_2 4 = 2.$$

Подобным образом при $y = 8$ имеем $x = 3$, т. е. $\log_2 8 = 3$. Если y лежит между 4 и 8, то x лежит между 2 и 3; например, при $y = 6$ имеем $x = 2,59$. Заметим, что если $y = 2$, то $x = 1$. Для любого значения y мы называем x «логарифмом y по основанию 2». Таким образом, логарифм 6 по основанию 2 равен 2,59.

Чаще в качестве основания используется не 2, а число 10. В этом случае

$$y = 10^x. \quad (3)$$

При $y = 100$ значение x равно 2, т. е. логарифм 100 по основанию 10 равен 2. Логарифм 1000 по основанию 10 равен 3. В обычных обозначениях эти утверждения записываются так:

$$\lg 100 = \log_{10} 100 = 2,$$

$$\lg 1000 = \log_{10} 1000 = 3. \quad (4)$$

Логарифмы по основанию 10 используются очень широко; они называются десятичными логарифмами и обозначаются \lg без указания основания. Итак, логарифм любого числа есть просто показатель степени, в которую нужно возвести основание, обычно 10, чтобы получить данное число.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛОГАРИФМОВ

Логарифмы используются для упрощения вычислений. Их применение позволяет заменить умножение сложением, а деление вычитанием. Это связано с тем, что логарифмы являются показателями степени. Пусть мы хотим умножить 8 на 4. Используя показательную форму с основанием 2, можно написать:

$$8 \cdot 4 = 2^3 \cdot 2^2 = 2^{3+2} = 2^5 = 32. \quad (5)$$

Иначе говоря, при умножении чисел, представленных в показательной форме, показатели складываются.

Действия, представленные в выражении (5), можно записать в логарифмической форме следующим образом:

$$\begin{aligned} \log_2 8 &= 3, \log_2 4 = 2, \\ \log_2(8 \cdot 4) &= \log_2 8 + \log_2 4 = 5 = \log_2 32. \end{aligned} \quad (6)$$

Таким образом, чтобы умножить два числа, нужно сложить их логарифмы. Результат сложения равен логарифму произведения. Конечно, чтобы использовать преимущество такого упрощения, необходимо иметь способ определения логарифма числа и самого числа по значению его логарифма. Если у нас есть таблица логарифмов по основанию 2, то вычисления, представленные в (6), можно выполнить следующим образом: найти по таблице логарифм 8 (равный 3) и логарифм 4 (равный 2), сложить их и получить 5, а затем, посмотрев в таблицу, определить, логарифмом какого числа является 5 (оно равно 32). В общем случае, чтобы выполнить любое умножение, мы просто находим в таблице логарифм каждого сомножителя и все их складываем. Сумма равна логарифму произведения. В таблице мы находим число, логарифмом которого является полученная сумма. Это число и представляет собой искомое произведение.

Деление сводится к вычитанию. Например, разделим 1000 на 100. Если использовать десятичные логарифмы, то логарифм 1000 равен 3, а логарифм 100 равен 2. В показательной форме запишем:

$$1000/100 = 10^3/10^2 = 10^{3-2} = 10^1 = 10. \quad (7)$$

На языке логарифмов это выглядит так:

$$\lg(1000/100) = \lg 1000 - \lg 100 = 3 - 2 = 1 = \lg 10. \quad (8)$$

Вообще говоря, чтобы разделить одно число на другое, нужно вычесть логарифм делителя из логарифма делимого. Разность есть логарифм частного. Таким образом, логарифм любой дроби равен логарифму числителя минус логарифм знаменателя. С помощью этого правила деления

можно показать, что логарифм единицы равен нулю, т. е. что любое число, возведенное в нулевую степень, равно единице. Разделим число 1000 само на себя:

$$\lg(1000/1000) = \lg 1000 - \lg 1000 = \lg 1 = 3 - 3 = 0. \quad (9)$$

Тот же результат мы получим при любом другом основании.

В действия с логарифмами легко включить операции возведения в степень и извлечения корня. Рассмотрим возведение числа 10 в пятую степень. В экспоненциальной форме

$$10^5 = 10 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10 = 10^{1+1+1+1+1} = 10^{5 \cdot 1}. \quad (10)$$

В логарифмической форме эта операция имеет вид

$$\lg 10^5 = \lg(10 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10), \quad (11)$$

$$\lg 10^5 = \lg 10 + \lg 10 + \lg 10 + \lg 10 + \lg 10 = 5 \lg 10.$$

Таким образом, логарифм некоторого числа, возведенного в степень, равен просто этой степени, умноженной на логарифм данного числа, или в общем виде:

$$\lg y^n = n \lg y.$$

Извлечение корня равносильно возведению в дробную степень, поэтому

$$10 = 100^{1/2} = (10^2)^{1/2} = 10^{2 \cdot (1/2)} = 10^1 = 10. \quad (13)$$

В логарифмической форме:

$$\lg 100^{1/2} = \lg(10^2)^{1/2} = 1/2 \lg 10^2 = (1/2) \cdot 2 = 1.$$

В общем случае можно записать

$$\lg y^{1/n} = (1/n) \lg y,$$

что справедливо и при любом другом основании.

Итак, вычисления с помощью логарифмов основаны на следующих тождествах:

$$\log m + \log n = \log(m \cdot n),$$

$$\log m - \log n = \log(m/n),$$

$$\log mr = r \log m.$$

Конечно, приведенные примеры не убеждают нас в том, что применение логарифмов приносит пользу в любом частном случае. Чтобы умножить 7 на 5, вряд ли вы будете складывать логарифмы 7 и 5 и искать в таблице, логарифмом какого числа является полученная сумма.

ПРАВИЛА РАБОТЫ С УЧЕБНО-ЛАБОРАТОРНЫМ КОМПЛЕКСОМ «ХИМИЯ» В КОМПЛЕКСЕ С МОДУЛЕМ «ТЕРМОСТАТ»

Порядок выполнения работ по «Термохимии»:

1. Универсальный контроллер подключается к персональному компьютеру через СОМ-порт с помощью специального соединительного шнура.
2. Включить контроллер в сеть и нажать переключатель на левой боковой панели.
3. При включенном контроллере на компьютере необходимо запустить программу управления УЛК «Химия» — «elsms2.exe».
4. В появившемся окне инициализации («Добро пожаловать в УЛК») необходимо выбрать вариант работы с УЛК — «Работа с контроллером» и войти в программу управления УЛК, щелкнув по кнопке «Вход» (рис. 5.2).

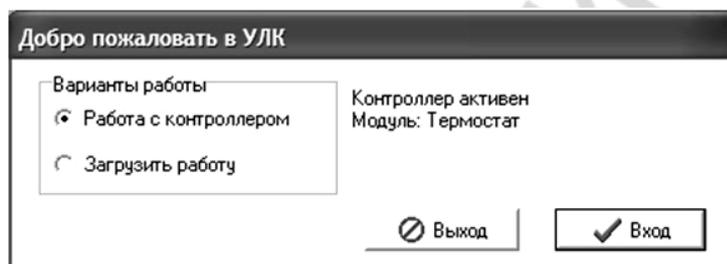


Рис. 5.2. Окно инициализации программы elsms2.exe

5. В открывшемся рабочем окне (рис. 5.3) во вкладке «**Управление**» установить следующие рабочие характеристики:

– в поле «**Измерительные каналы**» отметить галочкой пункт «**1. Термодатчик**», после чего начнёт отображаться текущее значение соответствующей величины.

– в поле «**Параметры измерения**» установить «**Число измерений**» — 100, «**Интервал измерений**» — 5 с.

– в поле «**Исполнительные устройства**» установить скорость мешалки 3, а затем включить её, нажав на виртуальную клавишу слева (на ней должен загореться красный огонёк).

6. Измерение начинают щелчком мыши на кнопке «**Измерение**». При этом появится окно состояния измерения «**Обмен данными с контроллером**» (рис. 5.4).

7. Измерение следует заканчивать после растворения соли, когда изменение температуры будет незначительным и равномерным. Измерение заканчивается щелчком по кнопке «**Стоп**». При этом экспериментальные данные автоматически запоминаются, а установка переходит в режим управления. На следующих этапах происходит обработка результатов.

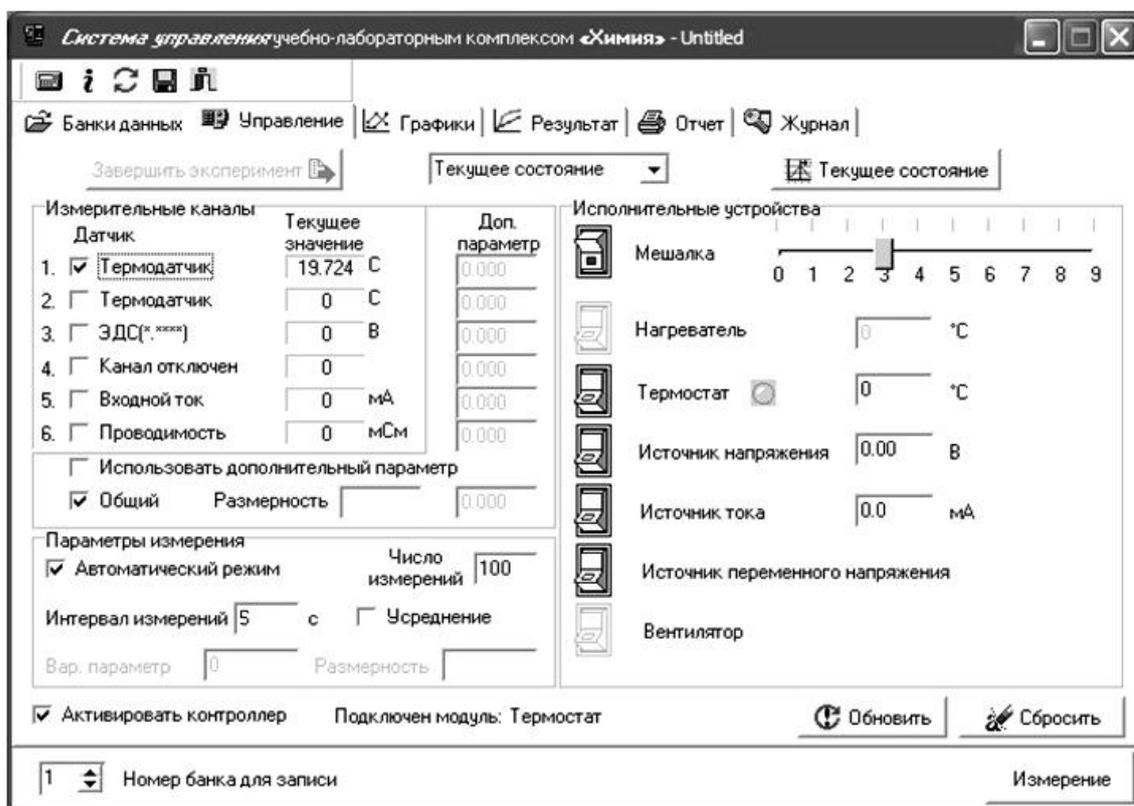


Рис. 5.3. Рабочее окно, вкладка «Управление»

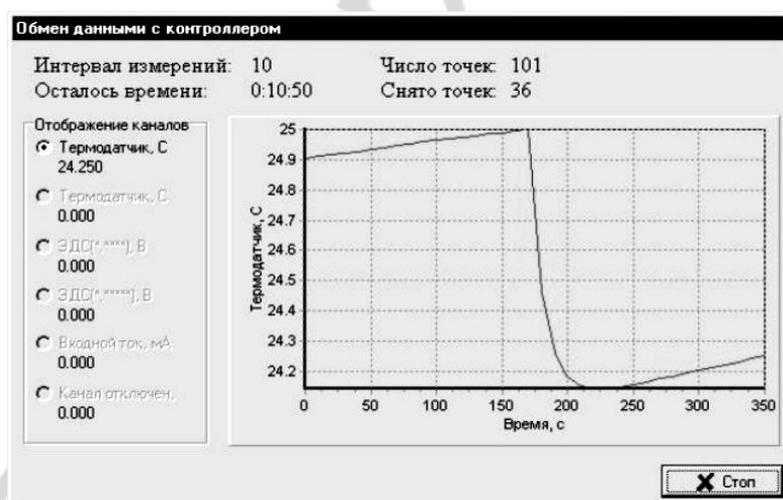


Рис. 5.4. Окно состояния измерения «Обмен данными с контроллером»

8. После проведения эксперимента мы получим первичные данные зависимости температуры от времени, хранящиеся в памяти. Для построения экспериментальных графиков необходимо выбрать вкладку «Графики». Добавление графика осуществляется после щелчка по инструменту «Добавить график» , на специальной панели в открытом окне определяется соответствие между координатами графика и данными, полученными на измерительных каналах, или временем. Необходимо выбрать для оси абс-

цисс (x) «Время», а для оси ординат (y) — требуемый канал (в нашем случае «1. Термодатчик»). Остальные графики строятся аналогичным образом. В дальнейшем переключение между графиками осуществляются кнопками «◀» и «▶» в правой части управляющей панели инструментов. Там же отображается номер эксперимента (рис. 5.5).

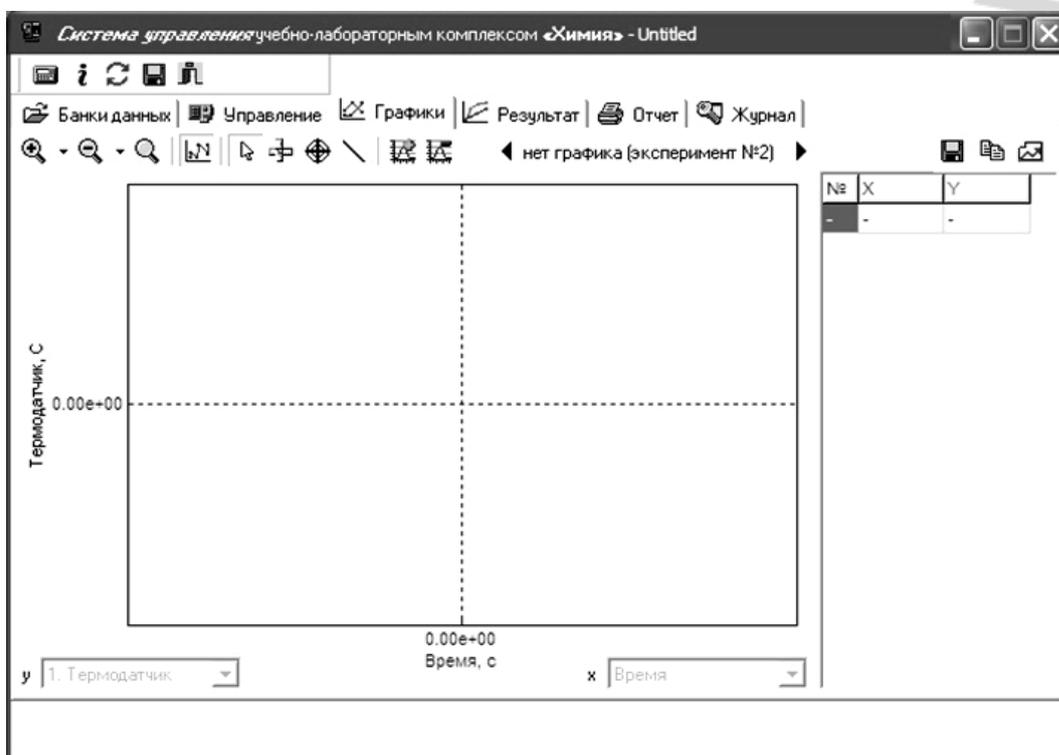


Рис. 5.5. Рабочее окно, вкладка «Графики»

9. Для определения изменения температуры ΔT используем графический метод (рис. 5.6).

Время, относящееся к участку АВ, называется предварительным периодом, ВС — главным, CD — заключительным. Чтобы определить действительное изменение температуры ΔT , проводят линии через точки, фиксирующие равномерное изменение температуры начального и конечного периодов АВ и CD. За начало главного периода принимают момент начала растворения соли, после которого начинается резкое изменение температуры, а за конец главного периода — точку, которая первой ложится на прямую CD. Точки В и С проектируют на ось ординат, находят середину отрезка mn и проводят линию kp . Через точку g проводят вертикаль. Экстраполируют линейные участки АВ и CD до пересечения с вертикалью в точках Е и F. Отрезок EF соответствует изменению температуры ΔT в калориметрическом опыте с учетом поправки на теплообмен. Крутизна линии ВС зависит от характера и условий протекания исследуемого теплового процесса.

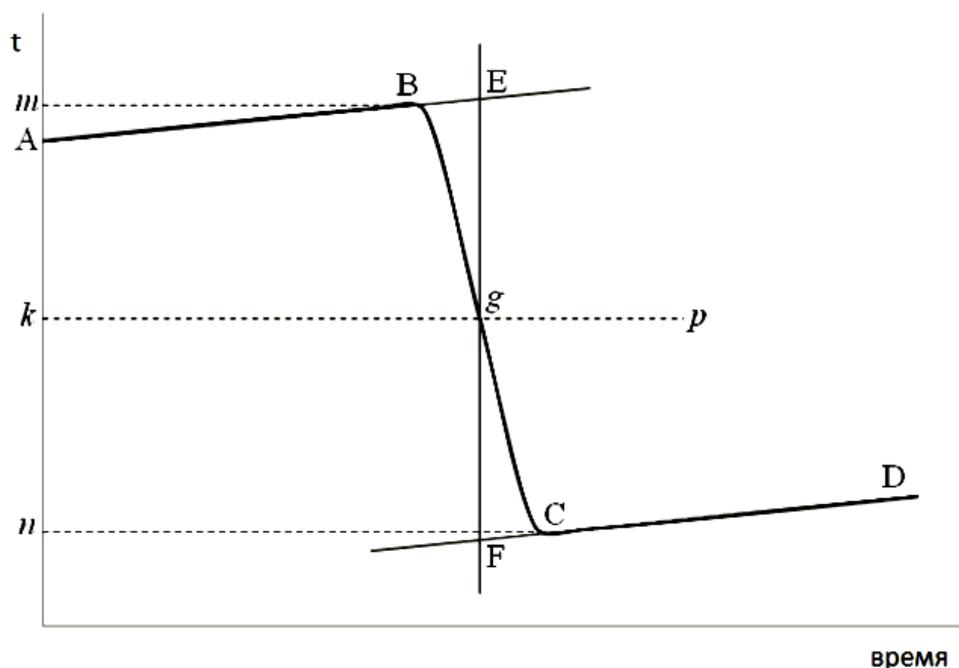


Рис. 5.6. График для определения действительного изменения температуры

Крутизна линий АВ и СD зависит от характера теплообмена с окружающей средой. Таким образом, по виду кривой ABCD можно судить о качестве проведенного опыта и учесть его недостатки при проведении следующих опытов. Точность определения изменения температуры за счет теплового процесса является основным фактором, определяющим точность конечного результата.

Для проведения вспомогательных линий используем инструмент «**прямая линия**» (☰), подводим курсор к соответствующей точке графика и, нажав один раз левую клавишу «мышки», устанавливаем начальную точку линии. Зафиксировать линию нужно повторным нажатием кнопки (отмена — нажатие правой кнопкой «мышки»).

Для измерения ΔT вначале выбираем инструмент «**линейка**» (☰), устанавливаем курсор на одной из линий и проводим вертикальную линию. В области «**Результат**» в поле «dY» появится значение ΔT .

Изменить масштаб графика можно с помощью инструментов, расположенных в левом верхнем углу. Проведенные линии можно убрать, используя соответствующие инструменты: в режиме «**прямая линия**» подвести курсор к линии и нажать правую кнопку «мыши».

10. После окончания эксперимента выключить мешалку, термодатчик на вкладке «**Управление**», а затем УЛК «Химия» из сети.

ГЛОССАРИЙ

Абсолютная температура T — обобщенная сила для явлений теплообмена. Отличается от температуры, определяемой произвольными термометрическими шкалами, тем, что $1/T$ — интегрирующий множитель для dQ . Связана с t — температурой по шкале Цельсия ($T = 273,15 \text{ К} + t$) и совпадает с температурой, входящей в уравнение состояния идеального газа. Во все уравнения термодинамики входит только T , а не t .

Авогадро постоянная $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ — число атомов или молекул в 1 моле вещества.

Атмосфера — внесистемная единица давления; $1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па} = 760 \text{ мм рт. ст.} = 760 \text{ торр}$. В технической термодинамике ранее использовали техническую атмосферу; $1 \text{ кгс/см}^2 = 735,56 \text{ мм рт. ст.} = 98066,5 \text{ Па}$.

Больцмана постоянная — по определению $k = R/N_A = 1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$. R — универсальная газовая постоянная, N_A — постоянная Авогадро.

Больцмана уравнение выражает соотношение между энтропией и «термодинамической вероятностью» — числом микросостояний системы при заданных энергии и объеме.

Внутренняя энергия — функция состояния, определяемая с помощью первого начала термодинамики с точностью до неопределенной постоянной. Имеет физический смысл суммарной энергии частиц системы без учета движения системы как целого. Термодинамическое уравнение баланса внутренней энергии лежит в основе всего математического аппарата термодинамики.

Газы идеальные — газы без межмолекулярных взаимодействий и с пренебрежимо малым объемом частиц. Для любой температуры состояние идеального газа является предельным для реальных газов при достаточно малых давлениях.

Гесса закон — закон о постоянстве сумм теплот для различных путей превращения исходных веществ в продукты реакции. При постоянстве давления или объема системы является следствием первого начала термодинамики, но имеет отдельное название, так как был открыт раньше установления эквивалентности теплоты и работы.

Гиббса фундаментальные уравнения — объединенные уравнения обоих начал термодинамики в форме дифференциальных уравнений для функций U , H , F или G . Лежит в основе современного математического аппарата термодинамики.

Интенсивные параметры — термодинамические величины, не зависящие от массы системы. Это все обобщенные силы (давление, температура, химические потенциалы) и удельные значения экстенсивных термодинамических величин.

Калория — внесистемная единица для количества теплоты. В настоящее время определяется только по ее соотношению с джоулем (1 кал = 4,184 Дж точно); первоначально определялась по удельной теплоемкости воды.

Квазистатические процессы — процессы, протекающие под действием бесконечно малых сил.

Кирхгофа уравнение (закон) — уравнение, определяющее зависимость от температуры теплового эффекта химической реакции.

Клаузиуса неравенство устанавливает, что при необратимых процессах суммарное изменение энтропии всегда больше, чем при обратимых. *Это связано с тем, что при необратимых процессах работа всегда меньше, чем при обратимых, и эта разность работ переходит в теплоту, что и вызывает дополнительное возрастание энтропии.*

Необратимый процесс — процесс, протекающий под действием конечной разности обобщенных сил (давления, температуры, химического или электрического потенциалов и т. п.).

Обобщенные координаты — экстенсивные термодинамические параметры, аналогичные геометрической координате x в механике, которые изменяются под действием обобщенных сил и с помощью которых определяют обобщенные работу и теплоту (к ним относится объем системы V , заряд e , число молей n , энтропия S и т. п.).

Обобщенные силы — интенсивные термодинамические параметры, аналогичные силам в механике, неравенство которых приводит к изменению соответствующих им обобщенных координат. С их помощью определяют обобщенные работу и теплоту. К ним относятся давление p , электрический потенциал ϕ , химический потенциал μ и температура T . Равенство обобщенных сил указывает на установление равновесия по соответствующей координате.

Обратимые процессы — это такие процессы, для которых переход системы из одного состояния в другое и обратно протекает по одному пути, и после возвращения системы в исходное состояние в окружающей среде не остается никаких макроскопических изменений. Являются одновременно квазистатическими.

Парциальные мольные величины — производные от экстенсивных термодинамических величин по числу молей i -го компонента раствора при постоянных температуре и давлении. Имеют математический смысл «вклада» i -го компонента в общее значение данной величины.

Первый закон термодинамики: «Невозможно построить тепловую машину, создающую работу без соответствующей затраты теплоты». Отсюда вытекает утверждение об эквивалентности теплоты и работы и, как следствие, — существование внутренней энергии, как новой (неизмеримой, но вычисляемой) термодинамической функции состояния системы.

Планка постулат — энтропия правильно построенных кристаллических тел равна нулю при $T = 0$. Получил полное объяснение в статистической термодинамике.

Процессы термодинамические — изменение хотя бы одного термодинамического параметра: *адиабатный* — без обмена теплотой с окружающей средой; *изобарный* — при постоянном давлении; *изотермический* — при постоянной температуре; *изохорный* — при постоянном объеме; *квазистатический* — протекающий под действием бесконечно малой разности обобщенных сил; *круговой* — циклический процесс, в результате которого система возвращается в исходное состояние; *обратимый* — см. обратимый процесс; *самопроизвольный* — протекающий под действием конечной разности обобщенных сил.

Работа — одна из форм изменения внутренней энергии. С математической точки зрения представляет собой некоторый функционал, так как работа зависит от пути, по которому система переходит из одного состояния в другое. По этой причине работа не характеризует какое-то состояние системы и не является функцией состояния.

Работа обобщенная — произведение обобщенной силы на изменение соответствующей ей обобщенной координаты. Сюда относится работа электрическая, химическая, магнитная, работа сил поверхностного натяжения и т. п.

Равновесия условия формулируют в трех видах: а) как равенство всех обобщенных сил системы и среды, б) через условия экстремума характеристических функций при постоянстве соответствующих им переменных, в) в виде условия, что равновесная система в отличие от неравновесной не может совершить работу. Эти условия взаимно связаны и могут быть получены одно из другого.

Система термодинамическая — макроскопическая часть пространства, отграниченная от окружающей среды реальной или мысленной контрольной поверхностью, с по-

мощью которой для системы удастся составить уравнения баланса всех термодинамических величин; *закрытая* — нет обмена массой с окружающей средой, но возможен теплообмен; *изолированная* — нет обмена веществом, нет теплообмена с окружающей средой; *открытая* — система, обменивающаяся массой с окружающей средой.

Стандартное значение термодинамической функции — ее значение при давлении 1 атм и данной температуре.

Стандартное состояние системы — состояние при $p = 1$ атм и данной температуре.

Термохимия — раздел термодинамики, посвященный теплотам химических реакций и определению с их помощью энергий и энтальпий.

Уравнение состояния — индивидуальное для вещества в каждой фазе соотношение, взаимно связывающее давление, объем и температуру. Содержит различное число индивидуальных постоянных, зависящих от параметров уравнения межмолекулярного потенциала: $pV = nRT$ — для идеального газа.

Характеристические функции — термодинамические функции, с помощью которых (и их производных различных порядков) можно определить любые термодинамические свойства системы. Свойство функции быть характеристической присуще только функции от определенных переменных, различных для разных функций. Наиболее употребительны $G(T, p)$, $F(T, V)$, $U(S, V)$ и $S(U, V)$. Эта способность вытекает из математических свойств фундаментальных уравнений Гиббса.

Химический потенциал — обобщенная сила, отвечающая перераспределению массы каждого компонента системы. Для чистого вещества представляет собой молярное значение энергии Гиббса.

Экзотермические реакции — реакции с выделением теплоты.

Согласно термодинамической системе знаков для них $\Delta H = Q_p < 0$.

Эндотермические реакции — реакции с поглощением теплоты.

Согласно термодинамической системе знаков для них $\Delta H = Q_p > 0$.

Энергия Гельмгольца (свободная энергия, изохорный потенциал, изохорно-изотермический потенциал) — функция состояния, тождественно определяемая уравнением $F = U - TS$. Относится к непосредственно не измеряемым, но вычисляемым величинам. При постоянной температуре ΔF — сумма работы механических сил и всех видов обобщенных работ.

Энергия Гиббса (изобарный потенциал, изобарно-изотермический потенциал) — одна из важнейших термодинамических функций состояния, тождественно определяемая уравнением $G = U - TS + pV$. Относится к непосредственно не измеряемым величинам. При постоянной температуре ΔG — работа немеханических сил. Молярное значение энергии Гиббса для чистого вещества представляет собой его химический потенциал в данном состоянии.

Энтальпия — термодинамическая функция состояния, тождественно определяемая уравнением $H = U + pV$. Для химической реакции при отсутствии работы обобщенных сил и $p = const$ изменение энтальпии равно тепловому эффекту реакции.

Энтропия — термодинамическая координата состояния, отвечающая теплообмену. Неизмеримая функция состояния системы, определяемая вторым началом термодинамики. Математический аппарат термодинамики фактически построен на использовании свойств внутренней энергии и энтропии. Особое значение в химии имеет в связи с вычислением химических потенциалов и констант равновесия химических реакций. Возрастание энтропии при необратимых процессах связано с дополнительным источником теплоты — некомпенсированной теплоты Клаузиуса — переходом в теплоту потерянной части работы.

ОТВЕТЫ НА ВОПРОСЫ ТЕСТОВОГО САМОКОНТРОЛЯ

Глава 1. Основные понятия и определения химической термодинамики. Первый закон термодинамики. Термохимия

Тема «Термохимия. Закон Гесса»

Номер тестового вопроса									
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.
21.	22.	23.	24.						

Тема «Тепловые эффекты химических реакций. Уравнение Кирхгофа»

Номер тестового вопроса									
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.		

Глава 2. Второй закон термодинамики. Третий закон термодинамики

Тема «Энтропия»

Номер тестового вопроса							
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.

Глава 3. Термодинамические потенциалы

Тема «Энтропия. Термодинамические потенциалы»

Номер тестового вопроса									
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	

Глава 4. Термодинамика химического равновесия

Тема «Термодинамика химического равновесия»

Номер тестового вопроса									
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.
21.	22.	23.	24.	25.	26.				

ЛИТЕРАТУРА

1. *Барковский, Е. В.* Химическая термодинамика для провизоров. Основные понятия и законы термодинамики : учеб.-метод. пособие / Е. В. Барковский, В. В. Хрусталев, С. В. Ткачев. Минск : БГМУ, 2015. 136 с.
2. *Барковский, Е. В.* Термохимия : практикум / Е. В. Барковский, Е. Ю. Буйницкая, В. В. Хрусталёв. Минск : БГМУ, 2012. 32 с.
3. *Курс физической химии* / Я. И. Герасимов [и др.] ; под общ. ред. Я. И. Герасимова. М.–Л. : Химия, 1964. Т. 1. 624 с.
4. *Глизов, В. М.* Основы физической химии / В. М. Глизов. М. : Высшая школа, 1981. 456 с.
5. *Голиков, Г. А.* Руководство по физической химии / Г. А. Голиков. М. : Высшая школа, 1988. 384 с.
6. *Еремин, Е. Н.* Основы химической термодинамики / Е. Н. Еремин. М. : Высшая школа, 1974. 341 с.
7. *Исаев, С. И.* Курс химической термодинамики / С. И. Исаев. 2-е изд., перераб. и доп. М. : Высшая школа, 1987. 271 с.
8. *Карапетьянц, М. Х.* Химическая термодинамика / М. Х. Карапетьянц. 3-е изд., перераб. и доп. М. : Химия, 1975. 584 с.
9. *Киреев, В. А.* Курс физической химии / В. А. Киреев. 3-е изд., перераб. и доп. М. : Химия, 1975. 776 с.
10. *Лушпа, А. И.* Основы химической термодинамики и химической кинетики / А. И. Лушпа. М. : Машиностроение, 1981. 240 с.
11. *Маршалл, Э.* Биофизическая химия / Э. Маршалл. М. : Мир, 1981. Т. 1. 358 с.
12. *Мелешко, Л. О.* Молекулярная физика и введение в термодинамику / Л. О. Мелешко. Минск : Вышэйшая школа, 1977. 384 с.
13. *Николаев, Л. А.* Физическая химия / Л. А. Николаев. М. : Высшая школа, 1972. 296 с.
14. *Полторацк, О. М.* Лекции по химической термодинамике / О. М. Полторацк. М. : Высшая школа, 1971. 256 с.
15. *Пятров, Г. С.* Введение в физическую химию. В 2 ч. Ч. 1 / Г. С. Пятров, В. В. Пальков, В. В. Карпович. Минск : Технокринг, 2003. 168 с.
16. *Соляков, В. К.* Введение в химическую термодинамику / В. К. Соляков М. : Химия, 1974. 224 с.
17. *Уильмс, В.* Физическая химия для биологов / В. Уильмс, Х. Уильямс. М. : Мир, 1976. 600 с.
18. *Хачкурузов, Е. А.* Основы общей и химической термодинамики / Е. А. Хачкурузов. М. : Высшая школа, 1979. 208 с.
19. *Химическая термодинамика к курсу общей химии.* М. : МГУ, 1973. 293 с.
20. *Чанг, Р.* Физическая химия с приложениями к биологическим системам / Р. Чанг. М. : Мир, 1980. 662 с.
21. *Эдсол, Дж.* Биотермодинамика / Дж. Эдсол, Х. Гатфренд. М. : Мир, 1986. 296 с.
22. *Эткинс, П.* Физическая химия / П. Эткинс. М. : Мир, 1980. Т. 1. 580 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие.....	3
Глава 1. Основные понятия и определения химической термодинамики. Первый закон термодинамики. Термохимия	4
1.1 Введение.....	4
1.2 Основные понятия и определения.....	6
1.3 Первый закон термодинамики.....	43
1.4 Применение первого закона термодинамики к различным процессам для определения работы и теплоты в системе идеального газа	46
1.5 Приложение первого закона термодинамики к химическим процессам. Закон Гесса.....	52
1.6 Теплоемкость.....	55
1.7 Уравнение Кирхгофа. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры	60
Тестовый самоконтроль.....	65
Задачи	71
Глава 2. Второй закон термодинамики. Третий закон термодинамики	74
2.1 Второй закон термодинамики.....	74
2.2 Статистическое определение энтропии.....	77
2.3 Термодинамическое определение энтропии	81
2.4 Энтропия как мера беспорядка.....	86
2.5 Расчет изменения энтропии для различных процессов	88
2.6 Третий закон термодинамики	97
2.7 Расчет изменения энтропии в химических реакциях	101
Тестовый самоконтроль.....	102
Задачи	103
Глава 3. Термодинамические потенциалы	105
3.1 Критерии самопроизвольности процессов в неизолированных системах	105
3.2 Изменение термодинамического потенциала как мера максимальной полезной работы обратимого процесса.....	107
3.3 Изменение термодинамического потенциала как критерий равновесия и самопроизвольности процессов.....	110

3.4 Расчет изменения термодинамических потенциалов в химической реакции	112
3.5 Связь между энергией Гельмгольца и энергией Гиббса	119
3.6 Полные и частные дифференциалы термодинамических потенциалов для закрытых систем постоянного состава	120
3.7 Полные и частные дифференциалы термодинамических потенциалов для систем переменного состава	129
Тестовый самоконтроль	137
Глава 4. Термодинамика химического равновесия	141
4.1 Химический процесс. Химическая переменная. Химическое средство	141
4.2 Основные признаки и свойства химического равновесия	148
4.3 Константа химического равновесия гомогенных реакций	153
4.4 Константа химического равновесия гетерогенных реакций	156
4.5 Вывод выражения для константы равновесия химической реакции	157
4.6 Расчет констант химического равновесия с помощью таблиц термодинамических величин	160
4.7 Уравнение изотермы химической реакции	163
4.8 Стандартная энергия Гиббса $\Delta_r G^0 T$ и энергия Гиббса $\Delta_r G^0$ химической реакции	167
4.9 Уравнение изобары и изохоры химической реакции	174
4.10 Влияние внешних условий на химическое равновесие	178
Тестовый самоконтроль	182
Задачи	187
Экспериментальные работы	188
Приложение 1. Что такое логарифмы?	197
Приложение 2. Использование логарифмов	198
Приложение 3. Правила работы с учебно-лабораторным комплексом «Химия» в комплексе с модулем «Термостат»	200
Приложение 4. Глоссарий	204
Таблицы для ответов на вопросы тестового самоконтроля	208
Литература	210