

П. М. БАЖИН
В. Н. ПАРМОН

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

II



ЛАНЬ

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ • МОСКВА • КРАСНОДАР

2024

Б 16 Бажин Н. М. Основы химической термодинамики : учебное пособие для вузов / Н. М. Бажин, В. Н. Пармон. — Санкт-Петербург : Лань, 2024. — 212 с. : ил. — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-507-48594-9

Предлагаемое издание посвящено рассмотрению основных вопросов химической термодинамики. В нем не обсуждаются те проблемы, которые обычно являются основным содержанием общефизических термодинамических курсов. Поэтому после напоминания основных понятий термодинамики в книге рассмотрена общая теория химического равновесия, подробно описаны понятия стандартного состояния и химического потенциала, проанализировано равновесие в системе идеальных реагирующих газов, рассмотрены химические процессы в многокомпонентных системах с участием твердых тел, а также неидеальных газов, применены статистические методы для описания химического равновесия.

Издание адресовано студентам, обучающимся по направлениям подготовки, входящим в УГСН: «Химия», «Химические технологии», и получившим подготовку по термодинамике, квантовой механике и статистической физики в общефизических курсах.

УДК 544.3
ББК24.53я73

я

Рецензент

Е. М. ГЛЕБОВ — доктор химических наук, зав. лабораторией
Института химической кинетики и горения.

Обложка

П. И. ПОЛЯКОВА

© Издательство «Лань», 2024
© Н. М. Бажин,
В. Н. Пармон, 2024
© Издательство «Лань», художественное
оформление, 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	7
Основные обозначения	10
Значения физических постоянных, использованных в пособии, в системе единиц СИ	13
<i>Глава 1. ОСНОВЫ КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ</i>	14
1.1. Основные понятия химической термодинамики	14
1.2. Первое начало термодинамики. Внутренняя энергия. Энтальпия	22
1.3. Энтропия. Второе и третье начала термодинамики	27
1.4. Характеристические функции. Фундаментальные функции.....	35
1.5. Термодинамические соотношения между величинами. Методы получения термодинамических соотношений	40
1.6. Самостоятельные упражнения	46
Литература	47
<i>Глава 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ</i>	49
2.1. Химическая переменная	49
2.2. Стандартные состояния. Стандартные условия	51
2.3. Стандартные термодинамические величины образования веществ	54
2.4. Энергия связи	57
2.5. Закон Гесса	59
Литература	64
<i>Глава 3. ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ</i>	65
3.1. Химический потенциал	65
3.2. Направление самопроизвольного химического процесса в изолированной и закрытой системах. Условия равновесия	69
3.3. Условия равновесия закрытой химической системы	72

3.4. Химическое сродство реакции	75
3.5. Самостоятельные упражнения	76
<i>Глава 4. РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ</i>	
РЕАГИРУЮЩИХ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ	77
4.1. Расчет химического потенциала вещества	77
4.2. Химический потенциал идеального газа	79
4.3. Константа равновесия химической реакции	81
4.4. Изотерма химической реакции	85
4.5. Различные подходы к отображению константы равновесия	87
4.5.1. Отображение константы равновесия через мольные доли	87
4.5.2. Отображение константы равновесия через концентрации	89
4.5.3. Отображение константы равновесия через число частиц	91
4.5.4. Влияние стехиометрических коэффициентов на константу равновесия	93
4.6. Решение задач по определению равновесного состава	93
4.7. Единственность равновесного состояния в идеальной смеси	98
4.8. Зависимости констант равновесия от давления и температуры	99
4.9. Реакции молекул, содержащих изомеры	102
4.9.1. Равновесие изомеров	104
4.9.2. Химические реакции с участием изомеров	105
4.10. Самостоятельные упражнения	107
Литература	108
<i>Глава 5. РАВНОВЕСИЕ В ИДЕАЛЬНЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ</i>	
СИСТЕМАХ СО МНОГИМИ РЕАКЦИЯМИ	109
5.1. Линейно независимые реакции	109
5.2. Химическое равновесие в системе со многими реакциями	113
5.3. Система уравнений, описывающих равновесие в системе с несколькими линейно независимыми реакциями	115

5.4. О единственности равновесного состояния в идеальной газофазной системе со многими реакциями	118
5.5. Самостоятельные упражнения	119
Литература	120
Глава 6. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМАХ С НЕИДЕАЛЬНЫМИ ГАЗАМИ	121
6.1. Уравнения состояния реальных газов	121
6.2. Летучесть	126
6.3. Химический потенциал реального газа	134
6.4. Химические равновесия в реальных газах	137
6.5. Активность	139
6.6. Самостоятельные упражнения	139
Литература	140
Глава 7. ТЕПЛОТА И РАБОТА ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ	141
7.1. Общая теория получения теплоты и работы	142
7.2. Термодинамика процессов с участием термостата	158
7.3. Работа поршневых систем	161
Литература	164
Глава 8. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СТАТИСТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ В ИДЕАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ	166
8.1. Статистические суммы	166
8.1.1. Основные определения	166
8.1.2. Поступательная статсумма	168
8.1.3. Вращательная статсумма	169
8.1.4. Внутреннее вращение	174
8.1.5. Колебательная статсумма	176
8.1.6. Электронная статсумма	179
8.1.7. Ядерная спиновая статсумма	180
8.2. Функция Гельмгольца	182

8.3. Энтропия	184
8.4. Внутренняя энергия, энтальпия, функция Гиббса	187
8.5. Теплоемкость	189
8.6. Химический потенциал. Константа равновесия	192
8.7. Выражение для константы равновесия K_p	193
8.8. Пример статистического расчета величины константы равновесия	194
8.9. Статистический расчет приближенных значений констант равновесия в реакциях изотопного обмена или изомеризации	195
8.10. Термодинамические параметры образования атомов и атомарных ионов	200
8.10.1. Сумма энтальпий образования атомов А и В	201
8.10.2. Термодинамические параметры образования атомов	201
8.10.3. Термодинамические параметры электрона	203
8.10.4. Термодинамические параметры катионов	203
8.10.5. Термодинамические параметры анионов	204
8.11. Статистическое описание твердого тела	206
8.12. Самостоятельные упражнения	206
Литература	208

ПРЕДИСЛОВИЕ

Химия — наука о превращении веществ, свойства которых определяются статистическими закономерностями поведения огромных «ансамблей» мельчайших и взаимодействующих между собой носителей свойств вещества — атомов, молекул, ионов, свободных радикалов и т. п. В свою очередь, поведение последних определяется законами физики.

Термодинамика является важнейшим разделом физической химии — науки, изучающей количественную взаимосвязь химических и физических явлений.

Вследствие этого предмет химической термодинамики занимает центральное место в любом курсе физической химии, который преподают студентам-химикам в университетах. В последнее время появилось большое количество учебников по данному предмету, как российских, так и зарубежных авторов, в том числе свежепереизданных классических учебников, книг, ранее изданных большими тиражами. К сожалению, многие русскоязычные учебники по химической термодинамике все же оказались недостаточно адаптированными для студентов, химиков-исследователей и аспирантов, готовящихся работать в современных научно-исследовательских учреждениях: материал в существующих учебниках для химиков обычно излагается на чрезмерно упрощенном уровне.

Настоящее учебное пособие написано на основании опыта по чтению лекций для студентов-химиков факультета естественных наук Новосибирского государственного университета несколькими поколениями лекторов и посвящено рассмотрению основных вопросов химической термодинамики, с которыми сталкиваются будущие специалисты-химики, работающие в исследовательских учреждениях в современных направлениях химии и физической химии. Издание рассчитано на студентов и аспирантов, уже получивших достаточно серьезную подготовку по термодинамике, квантовой механике и статистической физике в общефизических курсах, а также владеющих определенными навыками математического анализа.

Поэтому в пособии не обсуждаются проблемы, которые обычно являются основным содержанием общефизических термодинамических курсов. Изложе-

ние материала в пособии группируется вокруг таких фундаментальных понятий химической термодинамики, как химический потенциал и химическая переменная. Порядок изложения материала близок к классическому. После краткого раздела об основных понятиях термодинамики рассмотрена общая теория химического равновесия, подробно обсуждены понятия стандартного состояния и химического потенциала, проанализировано равновесие в системе идеальных реагирующих газов, рассмотрены химические процессы в многокомпонентных системах с участием твердых тел, а также неидеальных газов, применены статистические методы для описания химического равновесия. Это связано с тем, что, по мнению авторов, у студентов очень часто формируется достаточно некорректное понимание данного вопроса, особенно потому, что во многих учебниках прежних лет интенсивно использовалось понятие «свободная энергия» как способность системы непосредственно производить работу без детального обсуждения природы соответствующих явлений.

Наряду с анализом общих понятий и теорий в пособии приведено решение ряда наиболее характерных задач, даны вопросы для самостоятельных теоретических и расчетных упражнений.

Настоящая книга — учебное пособие, а не обзор или научная монография. Поэтому авторы заранее просят прощения у своих коллег за явно недостаточно всестороннее и исчерпывающее обсуждение многих упомянутых в курсе и очень интересных научных проблем, а также отсутствие надлежащего цитирования доступной оригинальной и обзорной литературы. Тем не менее по ряду вопросов, особенно касающихся исторических приоритетов или необходимости справочного цитирования, в конце глав даются ссылки и на оригинальные публикации.

При определении используемых понятий, обозначений и единиц размерностей авторы следовали, как это принято в физической химии, рекомендациям Международного союза чистой и прикладной химии (ИЮПАК)* и системы единиц СИ.

*ИЮПАК (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) — Международный союз чистой и прикладной химии, высшее международное объединение химиков, утверждающее химическую и физико-химическую номенклатуру, определения, справочники и т. д. Веб-сайт ИЮПАК — [www. https://iupac.org/](https://iupac.org/).

Рекомендации ИЮПАК использованы в соответствии со следующими источниками.

1. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. — М., 1988. — Т. 6.

2. *Степин, Б. Д.* Применение международной системы единиц физических величин в химии. — М. : Высш. шк., 1990.

3. Основные понятия определены в соответствии с руководством: Сборник рекомендуемых терминов. — М. : Наука, 1973. — Вып. 85: Термодинамика; и Британской энциклопедией.

4. Значения физических постоянных взяты из книги: Handbook of Chemistry and Physics. — 90th ed. — N. Y. : CRC Press. — 2009–2010.

5. Количественное значение использованных термодинамических параметров взято в основном из книги: Краткий справочник физико-химических величин / под редакцией А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. — Л. : Химия, 1983. — С. 231.

Авторы выражают благодарность профессорам В. А. Михайлову, В. С. Музыкантову, В. А. Садыкову, А. П. Чупахину и Е. В. Пархомчук, сделавшим при прочтении рукописи ряд полезных замечаний, которые были учтены при подготовке ее к изданию.

Авторы также благодарны Н. Ф. Симоновой и Н. А. Чистяковой за помощь по подготовке печатной версии рукописи данного учебного пособия.

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ*

A — функция Гельмгольца

A^0 — стандартное значение функции Гельмгольца

$A^0(298)$ — стандартное значение функции Гельмгольца при стандартных условиях

A, B, C и т. д. — вещества

$[A]$ — концентрация вещества A

a — активность, $a = \exp[(\mu - \mu^0)/RT]$

f, f_i, f_A — коэффициент активности

C — теплоемкость

C_p — теплоемкость при постоянном давлении

C_V — теплоемкость при постоянном объеме

C_p^0 — стандартное значение теплоемкости при постоянном давлении

C_V^0 — стандартное значение теплоемкости при постоянном объеме

c — скорость света

$c(C)$ — концентрация

c^0 (C^0) — стандартная концентрация, равная 1 моль/л

D — энергия связи между атомами в молекуле

D_0 — значение энергии связи при температуре абсолютного нуля

E_{ea} — сродство к электрону

E_i — энергия i -го энергетического уровня системы

E — электродный потенциал

E^0 — стандартное значение электродного потенциала

F — постоянная Фарадея

* В ряде случаев автор вынужден использовать упоминаемые символы в качестве обозначений и других понятий и параметров; это всегда поясняется в тексте.

G — функция Гиббса

G^0 — стандартное значение функции Гиббса

$G^0(298)$ — стандартное значение функции Гиббса при стандартных условиях

e — заряд электрона

H — энтальпия

H^0 — стандартное значение энтальпии

$H^0(298)$ — стандартное значение энтальпии при стандартных условиях

h — постоянная Планка

K — константа равновесия

K — число веществ в системе

k — постоянная Больцмана

n — число молей

N — полное число молей в системе

N_0 — полное число молей в системе в исходном состоянии

N_p — полное число молей в системе в равновесном состоянии

N_A — число Авогадро

p — давление

p^0 — стандартное давление, равное 1 бар = 10^5 Па

$p_{\text{нас}}$ — давление насыщенных паров

P — вероятность

R — газовая постоянная

Q — произведение реакции

Q — статсумма системы

q — статсумма одной молекулы

q, Q — количество теплоты, чаще используется q

S — поверхность

S — энтропия

S° — стандартное значение энтропии

$S^{\circ}(298)$ — стандартное значение энтропии при стандартных условиях

T — абсолютная температура

T° — стандартная температура, равная 298,15 К или 25°C

V — объем

U — внутренняя энергия

U° — стандартное значение внутренней энергии

$U^{\circ}(298)$ — стандартное значение внутренней энергии при стандартных условиях

W, w — работа, чаще используется w

W — число способов реализации термодинамической системы

x — мольная доля

m, b — моляльность

Z — заряд иона

Греческий алфавит

γ — коэффициент активности

ε_0 — электрическая постоянная

ξ — химическая переменная

μ — химический потенциал

μ° — стандартное значение химического потенциала

ν — стехиометрический коэффициент

ЗНАЧЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ ПОСТОЯННЫХ, ИСПОЛЬЗОВАННЫХ В ПОСОБИИ В СИСТЕМЕ ЕДИНИЦ СИ

Наименование	Обозначение	Значение	Размерность
Скорость света в вакууме	c	299 792 458	м/с
Электрическая постоянная	ϵ_0	8,854	10^{-12} ф/м
Постоянная Планка	h	6,626	10^{-34} Дж·с
Постоянная Планка	$\hbar = h/(2\pi)$	1,054	10^{-34} Дж·с
Элементарный заряд	e	1,602	10^{-19} Кул
Масса электрона	m_e	9,109	10^{-31} кг
Масса протона	m_p	1,672	10^{-27} кг
Число Авогадро	N_A	6,022	10^{23} моль $^{-1}$
Газовая постоянная	R	8,314	Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$
Постоянная Больцмана	k	1,380	10^{-23} ·Дж·К $^{-1}$
Число Фарадея	F	96485,3	Кул·моль $^{-1}$
π	π	3,14159	—

ОСНОВЫ КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

1.1. Основные понятия химической термодинамики

Классическая термодинамика (дословно — наука о движении теплоты) относится к разделу физических наук, в котором не рассматривается атомная структура материи. Ее основной объект — взаимопревращения различных видов энергии с участием теплоты и работы. Объекты, с которыми имеют дело в химической термодинамике, обычно называют термодинамическими системами.

Термодинамическая система (далее — обычно просто система) — совокупность тел, способных энергетически взаимодействовать между собой и другими телами и обмениваться с ними веществом и энергией. Такая система характеризуется некоторым набором независимых параметров. Все тела вне указанной совокупности образуют **внешнюю среду**, которая обычно отделена от рассматриваемой системы реальной или гипотетической границей раздела. Внешнюю среду нередко целесообразно рассматривать как термодинамическую систему с определенными, четко оговоренными свойствами.

Систему называют гетерогенной, если она состоит из различных по своим свойствам частей, разграниченных поверхностями раздела. Гетерогенную систему нередко называют также многофазной. Если между любыми частями системы нет поверхностей раздела, то систему называют **гомогенной** (она может быть неоднородной). Систему называют **однородной**, если во всей системе ее свойства одинаковы.

Фаза — часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела и характеризующаяся в отсутствие внешнего поля сил одинаковым химическим составом и одинаковыми физическими свойствами во всех своих точках. Например, осадок NaCl в водном растворе образует отдельную фазу. Если в

осадке находятся несколько химически различных веществ, то каждое из них может образовывать свою фазу. Раствор над осадками представляет отдельную жидкую фазу. Заметим, что отдельные кристаллы одного и того же вещества не образуют отдельных фаз: все кристаллы принадлежат к одной фазе.

Температура — физическая величина, характеризующая степень нагретости вещества. Для характеристики температуры в научной литературе используют две шкалы: термодинамическую (абсолютную) шкалу Кельвина (термодинамическая температура) и стоградусную шкалу Цельсия. Мера нагретости указывает направление перехода теплоты от более нагретого тела (с более высокой температурой) к менее нагретому (с более низкой температурой). Температура имеет статистическую природу.

Термодинамические параметры — величины, характеризующие состояние термодинамической системы. К ним относятся, например, давление (p), температура (T), объем (V), а если система находится в магнитном или электрическом поле, то и магнитная индукция и напряженность электрического поля соответственно, и т. д. Совокупность термодинамических параметров определяет **состояние системы**.

Различают **экстенсивные** и **интенсивные** термодинамические параметры.

Экстенсивные термодинамические параметры пропорциональны массе данной термодинамической системы или ее части (например, объем). Значение этих параметров для всей системы в целом равно сумме значений таких же параметров отдельных частей системы. Для экстенсивных параметров существенным понятием является количество вещества, которое представляет собой количество молей этого вещества.

Интенсивные термодинамические параметры не зависят от массы термодинамической системы (например, температура, давление).

Параметры бывают **внутренними** и **внешними**. Внешние параметры не зависят от состояния системы и характеризуют состояние внешних тел. Примером является объем, температура внешних тел и внешнее давление. Внутренние

параметры (например, температура системы) характеризуют состояние внутри термодинамической системы.

Важной характеристикой системы является ее энергия.

Энергия — это физическая величина, характеризующая способность системы производить работу. Энергия может существовать в различных формах. Например, из механики известно о существовании кинетической и потенциальной энергии у различных тел. Энергия может переходить из одной формы в другую, но суммарная энергия всех форм остается неизменной. В системе СИ в качестве единицы энергии используют Джоуль ($1 \text{ Джоуль} = 1 \text{ Н} \cdot 1 \text{ м} = 1 \text{ кг} \cdot \text{м}^2/\text{с}^2$). Более детально понятие энергии будет рассмотрено далее.

Работа процесса (w) — энергия, передаваемая одним телом другому при их взаимодействии, не зависящая от температуры этих тел и не связанная с переносом вещества от одного тела к другому. В дифференциальной форме величину работы (w) можно записать так:

$$\delta w = \sum_i Y_i dX_i,$$

где Y_i — обобщенная сила, X_i — обобщенная координата. В качестве обобщенной силы может выступать давление, тогда обобщенная координата — объем. Если система находится в магнитном поле, то обобщенная сила — магнитная индукция, обобщенная координата — намагниченность единицы объема. В общем случае приращение работы не является полным дифференциалом. Поэтому здесь и далее приращение работы будет обозначаться с помощью символа δ .

Полное количество работы в ходе некоторого процесса — это интеграл от δw по соответствующим координатам:

$$w = \int \sum_i Y_i dX_i.$$

Работа считается положительной, если она совершается над системой, и отрицательной, если она совершается системой.

Теплота процесса (Q или, что чаще, q) — энергия, передаваемая одним телом другому при их взаимодействии, зависящая только от температуры этих тел и не связанная с переносом вещества от одного тела к другому. Работа при этом не совершается. **Теплота считается положительной**, если теплота поступает в систему, и **отрицательной**, если теплота отводится от системы.

Такое правило знаков для теплоты и работы соответствует существующим рекомендациям ИЮПАК.

Заметим, что и теплота, и работа сами по себе не являются энергиями: обе величины характеризуют **только количество энергии, переданной** от одних тел к другим.

Например, поднимается груз на некоторую высоту. Во время подъема совершается работа. Но как только груз поднят, можно только сказать, что работа была **затрачена**, и определить ее величину. При этом сохраняется только потенциальная энергия груза, увеличенная за счет работы.

Аналогичным образом дело обстоит и с теплотой. Например, какое-то тело нагревается за счет передачи теплоты от другого более горячего тела. Пока идет процесс нагрева, можно сказать, сколько теплоты передается, но как только процесс нагрева закончен, можно говорить только об изменении энергии обоих тел. Согласно [1, с. 120], «теплота, как и работа, не является свойством системы. Поэтому о теплоте, как и о работе, можно говорить только в связи с процессом и во время процесса, который совершает система, но не в связи с ее состоянием». В некотором смысле понятия теплоты и работы напоминают Чеширского кота: кота нет, а улыбка осталась; теплоты и работы нет, но значения величин остались.

Термическая энергия — энергия системы, которая может быть передана другой системе в виде теплоты. Количество термической энергии, содержащейся в системе, равно количеству теплоты, которое нужно подвести, чтобы температура тела изменилась от 0 К до температуры, при которой тело находится при четко определенных иных термодинамических параметрах системы.

В термодинамике выделяют несколько типов систем по их способности взаимодействовать с внешней средой.

Изолированная система — система, которая не обменивается с другими системами ни энергией, ни веществом.

Закрытая (замкнутая) система — система, обменивающаяся с другими системами или внешней средой только энергией.

Открытая система — система, в которой имеет место обмен вещества и энергией с другими системами или внешней средой.

Адиабатная система — система, в которой отсутствует теплообмен с другими системами.

Термостат — устройство, предназначенное для поддержания температуры закрытой системы. Термостат имеет очень большие размеры, и его температура практически не меняется при поступлении теплоты в термостат или при ее отводе. Термостат обладает бесконечным запасом термической энергии. (Термостат можно заменить окружающей средой.)

Отдельные части термодинамической системы могут представлять подсистемы различных типов. Представим запечатанный реакционный сосуд, помещенный в достаточно большой термостат, который, в свою очередь, окружен адиабатной оболочкой. В этом случае всю систему в целом следует считать изолированной. Реакционный сосуд может обмениваться только энергией с термостатом и поэтому представляет собой закрытую систему. Если в реакционном сосуде происходит химическая реакция, сопровождающаяся, например, выпадением осадков, то любой мысленно выделенный маленький объем внутри реакционного сосуда будет представлять открытую систему по отношению к превращению или переносу веществ внутри системы.

Термодинамический процесс — изменение состояния системы, характеризующееся изменением ее термодинамических параметров.

Равновесное состояние — состояние, в которое со временем приходит система за счет самопроизвольных (спонтанных) превращений при постоянных внешних условиях и характеризующееся неизменностью во времени термоди-

намических параметров и отсутствием в системе потоков вещества и теплоты. Постоянство параметров во времени не должно быть связано с протеканием какого-либо процесса, внешнего по отношению к системе. Процесс перехода к равновесному состоянию системы имеет *динамический характер*.

Равновесный процесс — процесс, рассматриваемый как непрерывный ряд равновесных состояний системы. Равновесные состояния характеризуются отсутствием потоков теплоты и вещества. Отсутствие потоков теплоты и вещества обеспечивается постоянством температуры и давления внутри системы. Постоянство температуры системы обеспечивается термостатом. Все части системы обмениваются теплотой с термостатом. Как бы ни была мала теплопроводность между различными частями системы, со временем в равновесной системе температура всегда выравнивается. В ходе термодинамического процесса в системе возможно выделение или поглощение теплоты. Однако вследствие бесконечно медленного протекания обратимого процесса такое выделение теплоты не может изменить температуру в отдельных частях системы. Температура системы и термостата одинакова во всех точках и постоянна. В равновесной системе потоки теплоты отсутствуют.

Ситуация с давлением несколько отлична от ситуации с температурой. В равновесной системе потоки вещества должны отсутствовать. Это достигается постоянством давления. Постоянство давления не означает, что давление во всех точках системы одинаково. Например, реагенты и продукты могут находиться в резервуарах с непроницаемыми оболочками при различных давлениях. Непроницаемость оболочек отдельных частей системы обеспечивает отсутствие самопроизвольного транспорта веществ. В ходе транспорта веществ и выполнения работы давления в различных частях системы могут быть непостоянными.

Обратимый термодинамический процесс — процесс, в результате которого система и взаимодействующие с ней системы (окружающая среда) могут возвратиться в начальное состояние. Равновесный процесс всегда обратим, а обратимый процесс всегда протекает равновесным путем. В результате про-

ведения равновесного процесса в прямом и обратном направлении система и окружающая среда возвращаются в исходные состояния, что существенно отличает их от циклических неравновесных процессов. Необходимо отметить, что обратимых процессов, строго говоря, в природе не существует.

Можно представлять обратимый процесс как совокупность бесконечного числа бесконечно малых изменений, протекающих бесконечно медленно и в пределе приводящих к обратимому процессу. Обратимый процесс протекает через непрерывный ряд равновесных состояний.

Простым примером необратимого процесса служит процесс расширения газа в цилиндре, осуществляемого с помощью поршня. При расширении газа приходится преодолевать трение, создаваемое при движении поршня. Трение сопровождается выделением теплоты, которая поступает в окружающую среду. При проведении процесса в обратном направлении трение также будет иметь место, но выделяемая теплота опять будет поступать в окружающую среду. Поэтому процесс с трением необратим. Таким образом, обратимый процесс — это абстрактный идеальный процесс.

Адиабатный процесс — процесс, при котором система не получает теплоты извне и не отдает ее.

Изохорный процесс — процесс, происходящий при постоянном объеме системы.

Изобарный процесс — процесс, происходящий при постоянном давлении в системе.

Изотермический процесс — процесс, происходящий при постоянной температуре системы.

Уравнение состояния системы — функция, устанавливающая связь между термодинамическими параметрами системы. Например, давление газа — функция объема и температуры. **Функция состояния** — функция, значение которой определяется только параметрами системы и которая не зависит от пути перехода системы в то или иное состояние. Например, давление идеального газа — однозначная функция количества вещества, объема и температуры. В то

же время работа зависит от пути перехода системы в конечное состояние, поэтому она не является функцией состояния. При расчете изменений $\Delta\Phi$, любых функций состояния Φ в любых процессах или реакциях принято следующее правило знаков: из **величины Φ для конечного состояния $\Phi_{\text{кон}}$ вычитают величину Φ для начального состояния $\Phi_{\text{нач}}$** :

$$\Delta\Phi = \Phi_{\text{кон}} - \Phi_{\text{нач}}. \quad (1.1)$$

Для решения вопроса о том, является ли рассматриваемая величина функцией состояния или нет, существуют простые математические критерии. Напомним эти критерии на примере некоторой величины $Z(X,Y)$, зависящей от двух переменных — X и Y . При изменении X и Y ее приращение можно записать в следующем виде:

$$\delta Z(X,Y) = P(X,Y)dX + Q(X,Y)dY, \quad (1.2)$$

где $P(X,Y)$ и $Q(X,Y)$ — некоторые функции от X и Y . Если выражение (1.2) представляет собой полный дифференциал, то исследуемая величина будет представлять функцию состояния. Напомним, что необходимым и достаточным условием того, что выражение (1.2) — полный дифференциал, является равенство частных производных

$$\left(\frac{\partial P}{\partial Y}\right)_X = \left(\frac{\partial Q}{\partial X}\right)_Y. \quad (1.3)$$

Нижние индексы при частных производных здесь и далее означают постоянство соответствующих величин. Например, выражение $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{T,p}$ означает, что вторая производная по ξ вычисляется при постоянном значении переменных T и p .

Отметим, что работа и теплота не являются функциями состояния. Это означает, что при переходе системы из одного состояния в другое величины работы и теплоты зависят от пути перехода.

Идеальный газ — газ, равновесное состояние которого описывается уравнением Клапейрона — Менделеева:

$$pV = nRT, \quad (1.4)$$

где p — давление, Па; V — объем системы, м³; n — количество молей газа; R — универсальная газовая постоянная, равная в системе СИ 8,314 Дж/(моль·К); T — термодинамическая температура (К).

Если давление выражать в барах (1 бар = 10⁵ Па), объем — в м³, то уравнение (1.4) примет вид

$$10^5 pV = nRT. \quad (1.5)$$

Иногда R выражают и в других единицах: $R = 0,082$ л·атм/(моль·К) или $R = 1,987$ кал/(моль·К). При этом, очевидно, размерности p и V будут другими.

Внутренняя энергия идеального газа, как это будет видно из дальнейшего, зависит только от температуры. Следовательно, у идеального газа

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0. \quad (1.6)$$

1.2. Первое начало термодинамики. Внутренняя энергия. Энтальпия

Классическая термодинамика является математически строгой наукой, построенной на нескольких постулатах. Эти постулаты называют началами или законами термодинамики, которые явились результатом многовекового опыта человечества, но не могут быть выведены теоретически. Постулаты термодинамики касаются в основном вопросов сохранения и передачи энергии.

Внутренняя энергия системы (U) — функция состояния системы, характеризующаяся тем, что ее приращение в любом процессе равно сумме количества теплоты, переданной системе, и работы, совершенной над системой:

$$\Delta U = q + w. \quad (1.7)$$

Внутреннюю энергию также называют термодинамической энергией.

Из (1.7) следует, что теплота и работа являются единственными средствами передачи энергии в термодинамике. Если $q=0$ и $w=0$, то энергетических изменений в системе не происходит.

В дифференциальной форме (1.7) можно представить в виде

$$dU = \delta q + \delta w. \quad (1.8)$$

Равенства (1.7) и (1.8) есть не что иное, как математическое выражение **первого начала термодинамики**.

Первое начало термодинамики представляет собой закон сохранения энергии в применении к термодинамическим процессам.

Внутренняя энергия представляет собой совокупность всех видов энергии, заключенных в рассматриваемой системе. К ним относятся, например, кинетическая энергия движения молекул, колебательная, вращательная, энергия электронного возбуждения молекул и т. п. В химических процессах существенную роль играет внутренняя энергия, содержащаяся в энергии химических связей, так как направление химического процесса во многом определяется характером изменения энергии химических связей.

Кинетическую энергию системы как целого обычно не включают в понятие внутренней энергии. Например, планета Земля движется в космическом пространстве с очень большой скоростью, но кинетическую энергию, связанную с этим движением, не включают в понятие внутренней энергии термодинамической системы.

Потенциальную энергию системы в поле тяжести также часто не включают в понятие внутренней энергии по ряду причин. В ряде процессов она не изменяется, а в ряде процессов ее изменение невелико. Так обстоит дело с большинством химических процессов. Например, поднятие одного моль воды на 100 м требует всего 18 Дж/моль ($0,018 \text{ кг} \cdot 100 \text{ м} \cdot 9,8 \text{ м/с}^2 \approx 18 \text{ Дж/моль}$), что крайне мало по сравнению с энергией химических связей и теплового движения при обычных температурах. Поэтому в химических процессах потенциальная

энергия часто роли не играет. Однако ее необходимо учитывать при обсуждении равновесий в столбе газа в атмосфере или воды в океане, растворимости веществ в океане, т. е. во многих процессах, происходящих в окружающей среде.

Первое начало термодинамики применимо к описанию как обратимых, так и необратимых процессов. В некоторых случаях можно воздействовать на систему таким образом, чтобы необратимый термодинамический процесс протекал обратимым путем. Для этого, как правило, систему необходимо снабжать специальным устройством для совершения работы. Для пояснения этого утверждения удобно рассмотреть передачу теплоты от более нагретого тела к менее нагретому телу. Если оба тела привести в соприкосновение, то будет происходить самопроизвольный процесс передачи теплоты от одного тела к другому до тех пор, пока температуры обоих тел не сравняются. Этот процесс носит необратимый характер, так как проведение процесса в обратном направлении без совершения работы невозможно. Тем не менее процесс передачи теплоты можно сделать обратимым, если для этого использовать тепловую машину, например на основе цикла Карно с идеальным газом. В этом случае система наряду с передачей теплоты будет совершать определенную работу, которая в обратном процессе может быть использована для передачи теплоты от менее нагретого тела к более нагретому.

Это не означает, что нельзя изменить температуру тела от T_1 до T_2 в обратимом процессе без использования тепловых машин. Для этого можно, например, последовательно приводить тело в тепловой контакт с термостатами, температура которых на бесконечно малое значение превосходит температуру нагреваемого тела.

Работа системы может быть связана как с механической **работой расширения** ($-pdV$), так и с другими ее типами (например, работой против электрического поля и т. п.). Поэтому в общем случае

$$\delta w = -pdV + \delta \tilde{w}, \quad (1.9)$$

где $\delta \tilde{w}$ — работа помимо работы расширения. Величину \tilde{w} будем называть полезной работой и обозначать так $\tilde{w} = w_{\text{ПОЛ}}$.

Заметим, что в последние годы в англоязычной литературе появились и иные термины для работы помимо работы расширения — non-expansion work или дополнительной работы — additional work [2, p. 50; 3, p. 135].

Первое начало будем записывать в виде

$$dU = \delta q - pdV + \delta w_{\text{пол}}. \quad (1.10)$$

В системах, в которых протекают химические реакции, для получения полезной работы обычно применяют специальные инструменты (например, электроды). Если таковые отсутствуют, то полезная работа не совершается и $\delta w_{\text{пол}} = 0$. В этом случае математическое выражение первого начала термодинамики выглядит так:

$$dU = \delta q - pdV. \quad (1.11)$$

Очевидно, что для **адиабатного процесса** $\delta q = 0$, и поэтому

$$dU = -pdV. \quad (1.12)$$

В этом случае работа расширения совершается за счет убыли внутренней энергии.

Для **изохорного процесса** $V = \text{const}$, поэтому $dV = 0$ и δq_V является **полным дифференциалом**:

$$\delta q_V = dU. \quad (1.13)$$

Для **изобарного процесса** $p = \text{const}$ и поэтому $pdV = d(pV)$. Из (1.11) следует, что выражение

$$\delta q_p = dU + pdV = d(U + pV) \quad (1.14)$$

в изобарном процессе также является **полным дифференциалом**. Поэтому величине $U + pV$ соответствует функция состояния, которую называют **энтальпией** H :

$$H = U + pV. \quad (1.15)$$

Количество теплоты, которое поглощается либо выделяется в ходе изобарного процесса, равно изменению энтальпии системы.

Энтальпия является одной из фундаментальных термодинамических функций. Несмотря на то, что она имеет размерность энергии и включает в себя внутреннюю энергию, энтальпия как таковая энергией не является. В том, что энтальпия не является энергией, легко можно убедиться, рассматривая процесс нагрева идеального газа при постоянном объеме. В этом случае

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + V\Delta p. \quad (1.16)$$

Внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры и ее изменение равно ΔU . Второе слагаемое в (1.16) $V\Delta p$ характеризует дополнительное изменение энтальпии, но не энергии.

Используя (1.10), получаем аналогичное выражение с участием энтальпии для процесса, протекающего при постоянном давлении с совершением работы помимо расширения:

$$dH_p = \delta q + \delta w_{\text{пол}}. \quad (1.17)$$

В интегральной форме из уравнения (1.17) получаем

$$\Delta H_p = q + \delta w_{\text{пол}}. \quad (1.18)$$

Если работа помимо расширения не производится, то теплота процесса равна изменению энтальпии.

Из уравнения (1.18) можно сделать вывод, что количество энергии, которое может произвести система в условиях постоянства температуры и давления (ΔH), равно сумме произведенных теплоты и работы. Это совершенно правильно. Однако из (1.18) можно сделать и другой, с первого взгляда очевидный вывод, что источником энергии для производства теплоты и полезной работы является энергия, выделяемая в результате протекания процесса, например,

энергия, выделяемая в ходе химической реакции. Тем не менее, несмотря на кажущуюся очевидность последнего вывода, реальная ситуация не такова. Это будет детально рассмотрено в главе 7.

Теплоемкость (C) — отношение количества теплоты δq , полученного или отданного системой, телом или веществом при бесконечно малом изменении его состояния в каком-либо процессе, к изменению температуры dT системы:

$$C(T) = \frac{\delta q}{dT}. \quad (1.19)$$

При постоянном давлении

$$C_p(T) = \frac{\delta q_p}{dT}, \quad (1.20)$$

а если исследуемая система находится при постоянном объеме, то

$$C_V(T) = \frac{\delta q_V}{dT}. \quad (1.21)$$

Что же касается теплоемкости, то она может зависеть от температуры. Это обычно связано с размораживанием внутренних степеней свободы молекул, например, колебательных, при повышении температуры.

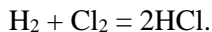
1.3. Энтропия. Второе и третье начала термодинамики

В этом разделе будут кратко рассмотрены причины, побуждающие различные физические и химические процессы к самопроизвольному протеканию. Под **самопроизвольными процессами** понимают такие процессы, которые протекают без подвода энергии от внешнего источника. Большинство химических реакций, с которыми приходится иметь дело, протекает самопроизвольно при создании определенных условий — температуры, давления и т. п. Иногда для ускорения протекания процесса требуется соответствующий катализатор.

Простейшим физическим процессом, который протекает самопроизвольно и с которым очень часто приходится иметь дело, — это процесс передачи теплоты от более горячего тела к более холодному. Например, если привести в контакт два куска металла, один из которых горячий, а другой холодный, то температура обоих металлов со временем сравняется. Такой процесс теплопередачи происходит в отсутствие каких-либо внешних сил или устройств, вызывающих процесс переноса теплоты. Будем предполагать, что **рассматриваемая система изолирована** и теплопередача в окружающую среду отсутствует. Следовательно, часть внутренней энергии одного металла передана другому, но полная внутренняя энергия системы при этом не меняется.

Более высокая температура одного из металлов свидетельствует о большем числе возбужденных колебательных состояний атомов. Возбужденные колебательные состояния могут локализоваться на отдельных атомах в металле. Но в начальном состоянии возбужденные колебания распределяются среди меньшего количества атомов только внутри горячего металла. Количество таких возможных распределений обозначим через W_1 . В результате выравнивания температуры это же количество возбуждений будет распределено среди гораздо большего числа атомов. Число новых возможных распределений энергии возбужденных атомов обозначим через W_2 . Ясно, что $W_2 > W_1$. Отсюда следует вывод: в результате самопроизвольного процесса система переходит в состояние с возможно большим числом распределений (конфигураций), в котором $W = W_{\text{макс}}$. Количество вариантов распределения энергии, а также расположения атомов и молекул в пространстве называется термодинамической вероятностью W . В статистической термодинамике термодинамическая вероятность W соответствует максимально возможному числу квантовых состояний, заполняемых при данной температуре.

В качестве примера самопроизвольного химического процесса рассмотрим получение хлористого водорода в газообразной смеси хлора и водорода. Поместим эту смесь в жесткий изолированный сосуд (реактор). В реакторе начнет самопроизвольно образовываться хлористый водород:



В ходе этого процесса происходит перераспределение энергий химических связей: сумма энергий связей молекул хлора и водорода меньше суммы энергий связей в двух молекулах хлористого водорода. Обозначим разность энергий связей через ΔD :

$$\Delta D = 2D(\text{HCl}) - D(\text{H}_2) - D(\text{Cl}_2),$$

где $D(\text{HCl})$, $D(\text{H}_2)$ и $D(\text{Cl}_2)$ — энергии связей в соответствующих молекулах.

В результате реакции происходит выделение энергии ΔD , которое расходуется на нагрев исходных веществ и продуктов реакции. Однако это обстоятельство не должно было бы служить основанием для самопроизвольного протекания реакции: внутренняя энергия системы не меняется, так как система полностью изолирована. Таким образом, энергия системы постоянна, а процесс идет. Причина самопроизвольного протекания процесса только в том, что термодинамическая система стремится занять состояние, характеризующееся наибольшей термодинамической вероятностью.

Вероятность того или иного состояния системы контролируется числом способов, которым можно реализовать рассматриваемое энергетическое состояние системы. Например, в исходном состоянии интересующая нас часть внутренней энергии, равная ΔD , была заключена только в энергии химических связей молекул водорода и хлора. Число способов, которым можно было распределить эту энергию ΔD среди исходных молекул, мало отличается от единицы. По мере протекания реакции температура системы за счет выделяющейся энергии растет и растет число способов, которым можно выделившуюся часть энергии ΔD распределить между молекулами системы: молекулы исходных веществ и конечных продуктов могут находиться в различных вращательных, колебательных состояниях и иметь различную поступательную энергию. Таким образом, число вариантов распределения выделяющейся энергии резко возрастает. А чем больше число таких вариантов, тем выше термодинамическая вероятность.

Итак, если в **изолированной системе** протекает самопроизвольный процесс, то число способов реализации состояния системы возрастает, и когда оно достигает максимально возможного значения, процесс прекращается. В принципе из сказанного не следует, что реакция, протекая в изолированной системе, не может в какой-то момент времени начать протекать в обратном направлении, например, с образованием исходной смеси хлора и водорода, но вероятность такого события ничтожно мала, и эту возможность не имеет смысла рассматривать.

Если реактор не изолирован, а находится в термостате большой (бесконечной) тепловой емкости, то все предыдущие рассуждения применимы к объединенной системе «реактор — термостат», которая может быть рассмотрена как изолированная. Заметим, что в зависимости от условий в качестве термостата можно рассматривать комнату, в которой протекает химическая реакция, планету Земля или всю Вселенную.

Самопроизвольное протекание химической реакции не обусловлено никакими движущими силами [4]: химическая реакция протекает только потому, что система переходит от менее вероятного состояния к более вероятному состоянию.

Величина термодинамической вероятности W и ее возможные изменения при изменении состояния системы говорят о способности системы к самопроизвольному превращению в изолированной системе. Для количественной характеристики системы обычно используют не саму величину W , а ее натуральный логарифм, умноженный на постоянную Больцмана k :

$$S = k \ln W, \quad (1.22)$$

где $k = 1,380 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

Величину S называют **энтропией**. Так как число способов, которыми можно реализовать то или иное состояние при заданных температуре, объеме и количестве вещества, не зависит от пути перехода в него, то энтропия является функцией состояния системы. Она определяет направление самопроизвольных

процессов в изолированной системе: **энтропия изолированной системы по мере протекания самопроизвольного процесса непрерывно возрастает:**

$$dS > 0. \quad (1.23)$$

Этот вывод довольно легко распространить и на неизолированные системы, если реакции происходят в термостатах достаточно большого размера, внешняя оболочка которых может рассматриваться как изолирующая. Таким образом, если в понятие системы включить не только конкретный аппарат, в котором происходит реакция, но и внешнюю среду, которую можно считать заключенной в изолирующую оболочку, то можно утверждать, что все самопроизвольные процессы сопровождаются возрастанием энтропии. Это утверждение следует понимать так: сумма энтропий системы и термостата должна обязательно возрастать, но энтропия отдельной части может как возрастать, так и уменьшаться.

Если изолированная система находится в равновесии или в ней протекает равновесный обратимый процесс, то изменения энтропии не происходит:

$$dS = 0. \quad (1.24)$$

Рассмотрим изолированную систему, состоящую из термостата и подсистемы. Подсистему можно рассматривать как закрытую систему, которая обменивается с термостатом теплотой. Если подсистема получит некоторое количество теплоты δq , то энтропия подсистемы возрастет, так как возрастет число состояний, между которыми можно распределить полную энергию подсистемы. Рассмотрение термодинамических равновесных процессов в закрытой подсистеме, например, с помощью цикла Карно (см., например, [2]), позволяет найти уравнение для изменения энтропии при поступлении в подсистему теплоты из термостата:

$$d_e S = \delta q / T. \quad (1.25)$$

Одновременно в подсистеме может протекать самопроизвольный процесс, который также приводит к возрастанию энтропии, но уже в силу внутрен-

них причин. Для такого изменения энтропии используют обозначение $d_i S$ ($d_i S > 0$). Полное изменение энтропии подсистемы можно представить в виде

$$dS = d_e S + d_i S. \quad (1.26)$$

В случае протекания обратимого процесса $d_i S = 0$ и

$$dS = d_e S = \delta q / T, \quad (1.27)$$

а в случае протекания внутренних необратимых процессов

$$dS > d_e S = \delta q / T. \quad (1.28)$$

В общем случае можно написать

$$dS \geq \delta q / T. \quad (1.29)$$

Знак «>» характеризует необратимый процесс, а знак «=» — обратимый процесс.

Выражение (1.29) носит фундаментальный характер и представляет собой математическую формулировку **второго начала термодинамики**.

Существует ещё несколько формулировок второго закона термодинамики, которые полностью эквивалентны между собой. Так, хорошо известна **формулировка Томсона**: невозможно создать циклически осуществляемый процесс получения работы за счет охлаждения некоторого тела без изменений в окружающей среде, т. е. невозможно создать **вечный двигатель второго рода**. **Формулировка Клаузиуса**: теплота не переходит сама собой от менее нагретого тела к более нагретому телу.

В некоторых случаях вместо неравенства (1.29) используют равенство, добавляя в правую часть дополнительное положительное выравнивающее слагаемое $\delta q' / T$ ($\delta q' \geq 0$) [5]:

$$dS = \delta q / T + \delta q' / T. \quad (1.30)$$

Очевидно, что это выравнивающее слагаемое характеризует величину $d_i S$. При этом величину $\delta q'$ называют некомпенсированной теплотой. Она является математической величиной, не имеющей отношения к реальной теплоте.

С учетом (1.30) изменение внутренней энергии (1.8) запишем в виде

$$dU = TdS + \delta w - \delta q'. \quad (1.31)$$

В случае обратимого процесса ($\delta q' = 0$) получаем

$$dU = TdS + \delta w. \quad (1.32)$$

Если работа сводится только к работе расширения, то в обратимом процессе

$$dU = TdS - pdV. \quad (1.33)$$

Рассмотрим некоторые примеры расчета количества энтропии.

1. Изменение энтропии системы в ходе фазового превращения. Равновесные фазовые превращения (испарение, возгонка, плавление и т. д.) происходят в условиях постоянства температуры и давления. Эти процессы возможны только при подведении (или отводе) теплоты, затрачиваемой на протекание процесса. Тогда

$$\delta q_p = \Delta_{\text{ф}} H, \quad (1.34)$$

где $\Delta_{\text{ф}} H$ — изменение энтальпии при фазовом переходе (индекс «ф» указывает на процесс фазового перехода). Для величины энтропии при переходе из одного фазового состояния (состояние 1) в другое (состояние 2) получаем

$$\Delta_{\text{ф}} S = \int_1^2 \frac{\delta q}{T} = \frac{1}{T_{\text{ф}}} \int_1^2 \delta q = \frac{\Delta_{\text{ф}} H}{T_{\text{ф}}}. \quad (1.35)$$

2. Изменение энтропии системы при изменении температуры системы от T_1 до T_2 в отсутствии фазовых переходов.

При постоянном давлении

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(T)dT}{T}. \quad (1.36)$$

При возможности пренебречь зависимостью теплоемкости системы от температуры получаем

$$\Delta S \approx C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (1.37)$$

Аналогично, при постоянном объеме

$$\Delta S \approx C_V \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (1.38)$$

3. Изменение энтропии идеального газа при переходе из одного состояния в другое. Рассмотрим изменение энтропии одного моля идеального газа при переходе из состояния 1 с параметрами T_1 , V_1 в состояние 2 с параметрами T_2 , V_2 . Заметим, что для идеального газа внутренняя энергия не зависит от объема. Следовательно,

$$dU = C_V dT. \quad (1.39)$$

Для величины изменения энтропии находим

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta q}{T} = \int_1^2 \frac{dU + p dV}{T} = \int_1^2 \frac{C_V dT + (RT/V) dV}{T}. \quad (1.40)$$

Если C_V не зависит от температуры, то

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.41)$$

При изотермическом расширении идеального газа в вакуум имеем

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0. \quad (1.42)$$

Процесс носит необратимый характер, поскольку для него $\delta q = 0$, но $\Delta S > 0$.

Так как энтропия является функцией состояния, то величина ее изменения не зависит от обратимости или необратимости процесса и определяется только начальным и конечным состоянием системы. Это видно на примере изотермического необратимого расширения идеального газа в вакуум.

При температуре абсолютного нуля большинство чистых веществ находятся в кристаллическом состоянии. Энергия этих кристаллов соответствует самому низкому энергетическому состоянию, которое возможно для системы. Это означает, что оно может реализоваться только одним единственным способом, т. е. $W = 1$. Поэтому в соответствии с выражением (1.22) **энтропия большинства чистых кристаллических веществ при температуре абсолютного нуля обращается в нуль.** Это можно рассматривать как формулировку **третьего начала термодинамики.** Отклонения от этого правила иногда наблюдаются [6].

Третье начало термодинамики, в отличие от первого и второго, не опирается на независимый постулат и может быть обосновано статистической физикой, использующей квантовую теорию вещества.

1.4. Характеристические функции. Фундаментальные функции

Согласно (1.33) в обратимом процессе при отсутствии полезной работы

$$TdS = dU + pdV. \quad (1.43)$$

Уравнение (1.43) представляет собой **основное термодинамическое равенство.** Оно содержит пять переменных, характеризующих систему: S , U , T , p , V . Из этих пяти переменных три величины — T , p и V — могут быть определены экспериментально. Изменение внутренней энергии ΔU можно измерить в

некоторых случаях экспериментально при условии постоянства объема. Величину S на основе экспериментальных данных непосредственно измерить нельзя. Поэтому пять переменных в основном термодинамическом равенстве неэквивалентны: величина изменения энтропии рассчитывается при наличии информации об остальных четырех переменных.

Из оставшихся четырех величин — T , p , V и U — лишь две можно считать независимыми. Например, в качестве независимых параметров можно использовать V и T . Оставшиеся две величины — p и U — необходимо выразить через независимые параметры V и T .

Обычно поступают следующим образом. Задают значения двух переменных, например V и T . Затем задают уравнение состояния вещества:

$$f(p, V, T) = 0, \quad (1.44)$$

например, уравнение Клапейрона — Менделеева для идеального газа (в наиболее простом случае), и задают зависимость внутренней энергии системы от объема и температуры:

$$U = U(T, V) \quad (1.45)$$

(или $C_V(T)$, или $C_p(T)$).

Уравнение типа (1.44) называют **термическим уравнением состояния** (ТУС) вещества, а уравнение типа (1.45) — **калорическим уравнением состояния** (КУС). Термическое и калорическое уравнения состояния системы обычно выбираются на основании опытных данных или из теоретических соображений.

Использование функций вида $U(T, V)$ не всегда удобно, так как не все термодинамические параметры можно выразить через эти функции. Поэтому для получения термодинамических функций на практике чаще используют характеристические функции.

Характеристической называют такую функцию состояния независимых параметров, посредством которой и производных ее по этим параметрам могут быть выражены все термодинамические свойства системы.

Характеристические функции получают исходя из основного термодинамического равенства. Характеристических функций можно написать много: любая величина, являющаяся полным дифференциалом и удовлетворяющая основному термодинамическому равенству, будет характеристической функцией. Например, непосредственно из уравнения (1.43) следует, что характеристическими функциями являются $U(S, V)$, $S(U, V)$, $V(S, U)$. Действительно, легко убедиться, что функция $U(S, V)$ характеристическая. В этом случае величины p и T определяются из уравнения (1.43):

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S, \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V. \quad (1.46)$$

При этом энтальпия, например, будет определяться выражением

$$H = U - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S V. \quad (1.47)$$

Прибавляя и вычитая из равенства (1.43) величину Vdp , можно получить уравнение с участием энтальпии:

$$dH = TdS + Vdp. \quad (1.48)$$

Исходя из этого уравнения, можно написать характеристические функции $H(S, p)$, $S(H, p)$, $p(S, H)$. Прибавляя и вычитая из (1.43) и (1.48) величину SdT , можно найти еще ряд характеристических функций.

Эти же характеристические функции можно найти с использованием **преобразований Лежандра**. Действительно, дифференциал функции Φ , зависящей от переменных x, y, z, \dots можно записать так:

$$d\Phi = Xdx + Ydy + \dots,$$

где X, Y, \dots — некоторые функции переменных x, y, z, \dots . Преобразование Лежандра ($L(\Phi)$) имеет вид

$$L(\Phi) = \Phi - Xx,$$

при этом

$$dL(\Phi) = -x dX + Y dy + \dots$$

Например,

$$dU = T dS - p dV.$$

Применим к функции U преобразование Лежандра

$$L(U) = U - TS$$

и получим новую характеристическую функцию

$$dL(U) = dU - T dS - S dT = -S dT - p dV.$$

Среди множества характеристических функций наиболее важными являются следующие:

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

$$H = H(S, p) = U + pV, \quad (1.49)$$

$$A = A(T, V) = U - TS,$$

$$G = G(T, p) = H - TS = U - TS + pV = A + pV.$$

Пары переменных (S, V) для U , (S, p) для H , (T, V) для A и (T, p) для G далее будем называть **стандартными переменными** для соответствующих характеристических функций.

Согласно ИЮПАК функцию A нужно называть **энергией (функцией) Гельмгольца**; функцию G — **энергией (функцией) Гиббса**. В данной книге в основном будут использоваться термины «функция Гельмгольца» и «функция Гиббса» в соответствии с [7–11]. Обсуждение этих понятий см. в гл. 7.

Процессы, происходящие с уменьшением функции Гиббса (Гельмгольца), называют **экзергоническими** (или экзергонными); процессы, протекающие с возрастанием этих функций, называют **эндергоническими** (или эндергонными).

Приведем некоторые полезные соотношения, получаемые с помощью функции Гиббса:

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T, \quad U = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T, \quad (1.50)$$

$$H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -T^2\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p, \quad A = G - p\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T.$$

Наряду с функциями (1.49) иногда используют функции Массье J и Планка Y :

$$J(T, V) = -A/T, \quad (1.51)$$

$$Y(T, p) = -G/T. \quad (1.52)$$

Обе упомянутые функции также являются характеристическими.

В качестве примера не характеристической функции рассмотрим $U(T, V)$, зависящую от T и V , а не от стандартных переменных S и V . Действительно, попробуем найти, зная $U(T, V)$, энтропию системы. Для этого разделим (1.45) на dT :

$$\frac{dU}{dT} = T \frac{dS}{dT} - p \frac{dV}{dT}. \quad (1.53)$$

Полагая $V = \text{const}$ и, следовательно, $dV = 0$, получаем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \quad (1.54)$$

что позволяет получить уравнение для нахождения энтропии:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = (1/T) \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V. \quad (1.55)$$

Интегрируя это уравнение, находим

$$S = \int (1/T) \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \varphi(V), \quad (1.56)$$

где в выражение для энтропии входит неизвестная функция объема $\varphi(V)$. Таким образом, функция $U(T,V)$ не является характеристической: величина энтропии определяется через $U(T,V)$ с помощью интегрального соотношения с точностью до неизвестной функции $\varphi(V)$.

Перечисленные в (1.49) функции U , H , A и G называют **фундаментальными функциями**. Они широко используются при описании химических процессов.

Выражение (1.43) позволяет выразить дифференциалы этих функций через приращение стандартных переменных:

$$\begin{aligned}dU &= TdS - pdV, \\dH &= TdS + Vdp, \\dA &= -SdT - pdV, \\dG &= -SdT + Vdp.\end{aligned}\tag{1.57}$$

К фундаментальным функциям следует относить и энтропию.

1.5. Термодинамические соотношения между величинами.

Методы получения термодинамических соотношений

Термодинамические соотношения полезны тем, что они связывают различные величины друг с другом, а также с экспериментально определяемыми параметрами. Такие соотношения можно получать различными способами.

Наиболее простой способ — замена переменных. Предварительно удобно вывести ряд математических соотношений, которые будут использованы в дальнейшем.

1. Если имеется выражение для полного дифференциала

$$dZ = P(X,Y)dX + Q(X,Y)dY,$$

то можно сразу написать следующие уравнения:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y = P(X,Y), \quad \left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X = Q(X,Y), \quad \left(\frac{\partial P}{\partial Y}\right)_X = \left(\frac{\partial Q}{\partial X}\right)_Y. \tag{1.58}$$

Применяя соотношения (1.58) к (1.57), получаем

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V &= T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V, \\
 \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p &= T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p, \\
 \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V &= -S, \quad \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \\
 \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p &= -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.
 \end{aligned} \tag{1.59}$$

Последние равенства справа в строчках в формулах (1.59) называют соотношениями Максвелла.

К этим уравнениям полезно добавить выражения для теплоемкостей:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p, \tag{1.60}$$

которые следуют из уравнений (1.16), (1.17), (1.22) и (1.23).

Используя из (1.59) выражения для S , получаем уравнения Гиббса — Гельмгольца:

$$A = U - TS = U + T \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V, \tag{1.61}$$

$$G = H - TS = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, \tag{1.62}$$

которые часто используют в конкретных расчетах.

2. Энтропию можно рассматривать как функцию пар переменных T и V , T и p или p и V .

а) Пусть $S = S(T, V)$. В этом случае для dS можно записать:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV.$$

Используя соотношения (1.59) и (1.60), получаем

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV. \quad (1.63)$$

Из последнего уравнения можно найти

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T}, \quad (1.64)$$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V.$$

б) Пусть $S = S(T, p)$. Поступая аналогичным образом, получаем

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp. \quad (1.65)$$

Отсюда находим

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T}, \quad (1.66)$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p.$$

Из уравнения (1.63) легко получить соотношение между C_p и C_V . Если процесс происходит при постоянном давлении, то, разделив обе части уравнения (1.65) на dT при $p = \text{const}$, найдем

$$C_p = C_V + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (1.67)$$

Для идеального газа получаем

$$C_p = C_V + R. \quad (1.68)$$

в) Пусть $S = S(p, V)$. В этом случае

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V dp + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p dV = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV = \\ &= \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV. \end{aligned} \quad (1.69)$$

При выводе выражения (1.69) было применено правило нахождения частной производной для сложной функции $F(X, Y)$:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial X} \right)_Y = \left(\frac{\partial F}{\partial Z} \right)_Y \left(\frac{\partial Z}{\partial X} \right)_Y. \quad (1.70)$$

Здесь Z — другая переменная.

3. Удобно использовать известное математическое соотношение для связанных между собой трех переменных X, Y и Z , следующее из простых соотношений:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y} \right)_Z \left(\frac{\partial Z}{\partial X} \right)_Y \left(\frac{\partial Y}{\partial Z} \right)_X = -1. \quad (1.71)$$

Действительно, рассмотрим функцию двух переменных $Z = Z(X, Y)$. При этом для dZ справедливо соотношение

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial X} \right)_Y dX + \left(\frac{\partial Z}{\partial Y} \right)_X dY. \quad (1.72)$$

Если Z положить равным const, то $dZ = 0$ и величины dX и dY оказываются связанными:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial X} \right)_Y = - \left(\frac{\partial Z}{\partial Y} \right)_X \left(\frac{\partial Y}{\partial X} \right)_Z, \quad (1.73)$$

откуда и вытекает равенство (1.71), поскольку

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y} \right)_Z = 1 / \left(\frac{\partial Y}{\partial X} \right)_Z. \quad (1.74)$$

4. Рассмотрим теперь метод замены переменных, который будем сочетать с первыми тремя приемами. Например, требуется найти $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T$. Следовательно, величину U в этом выражении необходимо рассматривать как функцию T и p , и поэтому дифференциал dU будет иметь вид

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT. \quad (1.75)$$

В то же время стандартными переменными для функции U являются переменные S и V . Поэтому следует рассматривать переменные S и V как функции от T и P . Дифференциал dU в этом случае выразится так:

$$\begin{aligned} dU &= TdS(T, p) - pdV(T, p) = \\ &= T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp \right] - p \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \right] = \\ &= - \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \right] dp + \left[C_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] dT. \end{aligned} \quad (1.76)$$

Из сравнения уравнений (1.75) и (1.76) следует

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \quad (1.77)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

Зачастую используют и такой прием. Если нужно найти производную $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T$, то сначала разделим первое уравнение в (1.59) на dp , а затем потребуем постоянства температуры. При этом получаем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T - p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \quad (1.78)$$

5. Наряду с упомянутыми приемами можно использовать также так называемый метод якобианов, который является наиболее общим математическим методом замены переменных. Якобианом называют выражение вида

$$\frac{\partial(U,V)}{\partial(X,Y)} = \begin{pmatrix} \frac{\partial U}{\partial X} & \frac{\partial U}{\partial Y} \\ \frac{\partial V}{\partial X} & \frac{\partial V}{\partial Y} \end{pmatrix} = \frac{\partial U}{\partial X} \frac{\partial V}{\partial Y} - \frac{\partial V}{\partial X} \frac{\partial U}{\partial Y}. \quad (1.79)$$

Метод якобианов удобно использовать при замене переменных, применяя следующее соотношение, в котором легко убедиться непосредственно:

$$\frac{\partial(U,V)}{\partial(X,Y)} = \frac{\partial(U,V)}{\partial(L,M)} \cdot \frac{\partial(L,M)}{\partial(X,Y)}, \quad (1.80)$$

где L и M — некоторая пара переменных.

Из соотношения (1.70), которое часто используют на практике, вытекает также следующее важное соотношение:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial X} \right)_Y = \frac{\partial(U,Y)}{\partial(X,Y)}. \quad (1.81)$$

При применении метода якобианов следует иметь в виду и такое полезное соотношение:

$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(p,V)} = 1. \quad (1.82)$$

Это означает, что пара переменных T и S эквивалентна паре переменных p и V .

При операциях замены переменных удобен также и ряд следующих соотношений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(T,S)}{\partial(.,.,.)} &= \frac{\partial(T,S)}{\partial(p,V)} \cdot \frac{\partial(p,V)}{\partial(.,.,.)} = \frac{\partial(p,V)}{\partial(.,.,.)}, \\ \frac{\partial(S,V)}{\partial(.,.,.)} &= \frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)} \cdot \frac{\partial(T,V)}{\partial(.,.,.)} = \frac{C_V}{T} \frac{\partial(T,V)}{\partial(.,.,.)}, \\ \frac{\partial(S,p)}{\partial(.,.,.)} &= \frac{\partial(S,p)}{\partial(T,p)} \cdot \frac{\partial(T,p)}{\partial(.,.,.)} = \frac{C_p}{T} \frac{\partial(T,p)}{\partial(.,.,.)}. \end{aligned} \quad (1.83)$$

Следует отметить, что методом якобианов удобно пользоваться на начальных стадиях каких-либо сложных вычислений, чтобы быстрее перейти к стандартным переменным. Например:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_H &= \frac{\partial(G, H)}{\partial(A, H)} = \frac{\partial(G, H)}{\partial(T, p)} \cdot \frac{\partial(T, p)}{\partial(A, H)} = \frac{\partial(G, H)}{\partial(T, p)} / \frac{\partial(A, H)}{\partial(T, p)} = \\ &= \begin{pmatrix} -S & V \\ C_p & \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \end{pmatrix} / \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_p & \left(\frac{\partial A}{\partial p} \right)_T \\ C_p & \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (1.84)$$

Дальше — как обычно.

Приведенный пример показывает, что вычисления резко ускоряются и упрощаются, если сразу перейти к наборам стандартных переменных. В качестве таких наборов наиболее употребительны пары стандартных, экспериментально наблюдаемых переменных T, p или T, V . Отметим, однако, что при вычислении производных по стандартным переменным метод якобианов особых преимуществ не дает.

1.6. Самостоятельные упражнения

1. Убедиться в справедливости выражений

$$\frac{\partial(U, V)}{\partial(X, Y)} = \frac{\partial(U, V)}{\partial(L, M)} \cdot \frac{\partial(L, M)}{\partial(X, Y)}, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial X} \right)_Y = \frac{\partial(U, Y)}{\partial(X, Y)}, \quad \frac{\partial(U, V)}{\partial(X, Y)} = 1 / \frac{\partial(X, Y)}{\partial(U, V)}.$$

2. Закончить вычисление (1.84).

3. Выразить через экспериментально наблюдаемые величины производные

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_V, \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \right), \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_U.$$

4. Для энтальпии стандартными переменными являются S и p . Считая, что $C_p = \text{const}$, найти в явном виде выражение $H = H(S, p)$ для идеального газа.

5. Для идеального газа, теплоемкость которого не зависит от температуры, получить выражения для U , H , A , G и S .

6. Энергия равновесного теплового излучения в замкнутом объеме зависит от температуры стенок и от величины объема. Известно, что давление излучения равно $1/3$ от величины энергии в единице объема. Показать, что при этом для единицы объема выражения для энергии и энтропии имеют вид

$$U = aT^4, \quad S = (4/3)aT^3,$$

где a — константа.

7. Показать, что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

8. Проанализировать качественное поведение зависимостей $U(S, V)$, $H(S, p)$, $A(T, V)$ и $G(T, p)$ при постоянном значении одной из двух стандартных переменных.

9. Термодинамическая величина Φ может зависеть от любой пары переменных из набора p , V и T . Обозначим переменные p , V и T через X , Y и Z в любом порядке. Установить связь между производными $\left(\frac{\partial \Phi}{\partial X}\right)_Y$ и $\left(\frac{\partial \Phi}{\partial X}\right)_Z$. Результат применить к производным $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ и $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V$.

Литература

1. Кричевский, И. Р. Понятие и основы термодинамики. — М. : Химия, 1970. — С. 441.

2. *Atkins, P.* Physical Chemistry / P. Atkins, J. de Paula. — 9th ed.— Oxford: Oxford University Press, 2010. — P. 972.
3. *Atkins, P.* Physical Chemistry / P. Atkins, J. de Paula. — 10th ed. — New York : W. H. Freeman and Company, 2014. — P. 1008.
4. *Norman, C.* Craig «Let's Drive "Driving Force" Out of Chemistry» / ed. J. Chem. — 2005. — Vol. 82. — №. 6. — P. 827–828.
5. *Пригожин, И.* Химическая термодинамика / И. Пригожин, Р. Дефэй. — М. : Бином, 2010. — С. 533.
6. *Левич, В. Г.* Введение в статистическую физику. — М. : Гос. изд. технико-теоретической литературы. — С. 529.
7. *Крэбтри, Б.* Биохимическая термодинамика / Б. Крэбтри, Д. Тейлор ; под ред. М. Джоунс. — М. : Мир, 1982. — С. 373–426.
8. *Хейвуд, Р.* Термодинамика равновесных процессов. — М. : Мир, 1983. — С. 496.
9. *Lover, S.* Chem1 Virtual Textbook. — URL: <http://www.chem1.com/acad/webtext/virtualtextbook.html>.
10. *Strong, L. E.* An Alternative to Free Energy for Undergraduate Instruction / L. E. Strong, H. F. Halliwell ; ed. J. Chem // Educ. — 1970. — Vol. 47. — P. 347–352.
11. *Бажин, Н. М.* Начала физической химии / Н. М. Бажин, В. Н. Пармон. — М. : Инфра, 2015. — С. 332.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

2.1. Химическая переменная

В системах, в которых протекают химические реакции, важной величиной является глубина протекания каждой из реакций. Для характеристики глубины протекания реакции используют специальный параметр, который называют **химической переменной** («переменной де Донде», степенью протекания (или полноты) реакции, координатой реакции, числом пробегов реакции и т. п.). Для ее определения рассмотрим сначала систему, в которой происходит только одна химическая реакция:

$$\sum_i \nu_i A_i = 0, \quad (2.1)$$

где A_i — химическая формула i -го вещества, ν_i — величина соответствующего стехиометрического коэффициента. При такой записи химических уравнений значения стехиометрических коэффициентов положительны у продуктов реакции и отрицательны у исходных веществ.

Из стехиометрического уравнения химической реакции следует, что изменения количеств веществ, принимающих участие в реакции, связаны друг с другом. (Под словами «количество вещества» здесь и далее будем понимать количество молей этого вещества.) Действительно, пусть количество вещества A_k в результате протекания реакции на некоторую глубину изменится на величину Δn_k . Тогда изменение количества любого, например, i -го вещества, изменится на величину Δn_i , равную

$$\Delta n_i = \Delta n_k \cdot \nu_i / \nu_k. \quad (2.2)$$

Из этого уравнения видно, что

$$\Delta n_i / \nu_i = \Delta n_k / \nu_k. \quad (2.3)$$

Следовательно, отношение изменения количества любого вещества, участвующего в реакции, к величине стехиометрического коэффициента, стоящего при химической формуле этого же вещества в уравнении реакции, не зависит от природы вещества, а характеризует только глубину протекания реакции. Это отношение и называют **химической переменной** ξ :

$$\xi = \Delta n_i / \nu_i. \quad (2.4)$$

Размерность величины ξ — моль. Для описания состояния системы обычно полагают, что величина ξ в начальном состоянии равна нулю. В дальнейшем величина ξ может принимать как положительные значения, если реакция протекает в прямом направлении, так и отрицательные, если реакция идет в обратном направлении.

Химическую переменную для выделенной стехиометрической реакции можно определить так же, как выраженное в молях число совершившихся актов химических превращений, определяемых уравнением реакции. Если значение величины ξ равно единице, то это означает, что количество актов реакции, записанной в виде (2.1), равно одному молю, т. е. числу Авогадро. Масштаб возможного изменения величины ξ в конкретной системе определяется количеством веществ в исходном состоянии. Из (2.4) легко получить выражения для количества любого вещества в системе на любой стадии протекания процесса. Действительно, учитывая, что

$$\Delta n_i = n_i - n_{i0} = \xi \nu_i, \quad (2.5)$$

где n_i — количество i -го вещества при протекании процесса на некоторую глубину, n_{i0} — количество i -го вещества в начальном состоянии, получаем

$$n_i = n_{i0} + \xi \nu_i. \quad (2.6)$$

Дифференцируя это выражение, находим

$$dn_i = \nu_i d\xi. \quad (2.7)$$

Если в системе, содержащей K веществ, протекает R линейно независимых реакций

$$\sum_{i=1}^K \nu_{ij} A_i = 0, \quad (2.8)$$

где i — номер вещества, $i = 1, 2, \dots, K$; j — номер реакции, $j = 1, 2, \dots, R$; ν_{ij} — стехиометрический коэффициент при i -м веществе в химическом уравнении j -й реакции, то глубину протекания каждой из них можно охарактеризовать своим значением ξ_j . Изменение количества i -го вещества по аналогии с (2.7) можно записать так:

$$dn_i = \sum_j \nu_{ij} d\xi_j. \quad (2.9)$$

Интегрируя (2.9), можно получить выражение для количества i -го вещества в системе:

$$n_i = n_{i0} + \sum_j \nu_{ij} \xi_j. \quad (2.10)$$

Формула (2.10) очень удобна при расчетах состояния сложных термодинамических систем со многими реакциями. С ее помощью легко учитывать, что одно и то же вещество в одних реакциях может быть исходным, а в других — конечным.

2.2. Стандартные состояния. Стандартные условия

В системах, в которых протекают химические процессы, основной причиной изменения термодинамических параметров являются химические реакции. Так как химические превращения весьма разнообразны, возникает проблема выбора начала отсчета этих параметров при расчете термодинамических величин. С этой целью в термодинамике широко применяют такие понятия, как

стандартные состояния и стандартные условия. Зная значения термодинамических величин в стандартных условиях и рассчитывая изменения этих величин, таких как, например, изменение энтальпии в реакции, можно далее находить параметры исследуемых процессов в конкретных условиях.

Учитывая, что в химических реакциях химические элементы друг в друга не превращаются, в качестве единого нуля отсчета используют совокупность всех химических элементов в виде простых веществ, находящихся в наиболее устойчивых формах при 25°C. Например, углерод берут в виде графита, бром — в виде жидкости. Исключения сделаны для фосфора и олова. Для фосфора за базисное вещество принимают белый фосфор (соединение P₄), а для олова — белое олово (β-олово), так как эти вещества более доступны. Эта выбранная **совокупность простых веществ образует базис** для проведения термодинамических расчетов, а каждое простое вещество, входящее в базис, является **базисным** веществом.

Для выполнения термодинамических расчетов используют параметры вещества в **стандартных состояниях**, которые в соответствии с рекомендацией ИЮПАК выбраны следующим образом.

1. Температура вещества в стандартном состоянии равна температуре системы:

$$T = T(\text{системы}).$$

2. Давление над веществом или давление газообразного вещества в стандартном состоянии (p^0) равно 1 бар:

$$p = p^0 = 1 \text{ бар}$$

(1 бар = 10⁵ паскалей, Па). Единицы давления Па и бар рекомендованы ИЮПАК в термодинамических расчетах для использования с 1982 г. Ранее в качестве давления в стандартном состоянии использовали одну атмосферу (1 атм = 101 325 Па). Несмотря на то, что различия в единицах атм и бар невелики, рекомендуется обращать внимание на единицы измерения давления.

3. Для газообразных веществ в качестве стандартных состояний выбирают гипотетические состояния в виде идеальных газов. Причины, побудившие к такому выбору, будут обсуждены при рассмотрении свойств неидеальных газов.

4. Для жидких и твердых веществ берут реальные состояния при $p^0 = 1$ бар и температуре T .

5. Иногда в рассмотрение вводят гипотетические состояния вещества, например воду в виде газа при давлении 1 бар при температуре ниже 100°C или в виде льда при 25°C .

Термодинамические величины, характеризующие вещества в стандартных состояниях, называют **стандартными**. Для обозначения стандартных величин, относящихся к веществам в описанных выше стандартных состояниях, используют верхний индекс «градус», например $\Delta H^0(T)$.

Необходимо отметить, что на практике иногда применяют и другие стандартные состояния, если это представляется более удобным. Для малосжимаемых твердых и жидких веществ зачастую используют представление о стандартном состоянии при любых давлениях, а не только при $p^0 = 1$ бар. Для обозначения стандартных величин, относящихся к таким стандартным условиям, будем использовать верхний индекс «звездочка», например ΔH^* .

Для смесей и растворов в качестве стандартного используют состояние идеальной смеси или раствора с концентрацией вещества, равной единице (молярности или моляльности).

Иногда в качестве стандартных состояний выбирают состояния с $T = T(\text{системы})$ и $V = V^0 = 1 \text{ дм}^3 = 1 \text{ л}$.

В связи с возможностью использования различных подходов к выбору стандартных состояний при использовании справочников термодинамических величин необходимо очень внимательно относиться к пояснениям, к каким именно стандартным состояниям относятся данные справочников.

Для проведения термодинамических расчетов необходимо располагать информацией о термодинамических параметрах для каждого вещества при лю-

бой температуре. С этой целью обычно задают значения термодинамических параметров при фиксированной (стандартной) температуре, в качестве которой выбирают 25°C (298,15 К), а при других температурах соответствующие значения рассчитывают с помощью данных по теплоемкости. Для сокращения записи вместо величины 298,15 К часто пишут просто 298 К или T^0 . Говорят, что вещества в стандартных состояниях при температуре T^0 находятся при **стандартных условиях**. В англоязычной литературе [1, р. 25] применяют понятие «стандартная температура и давление» (standard ambient temperature and pressure) (**SATP**), что означает 298,15 К и 1 бар соответственно.

2.3. Стандартные термодинамические величины образования веществ

Под стандартной энтальпией $\Delta_f H^0(A, T)$ и функцией Гиббса $\Delta_f G^0(A, T)$ образования вещества **A** обычно понимают изменение энтальпии и функции Гиббса в реакции

$$\sum_k \nu_k B_k = A, \quad (2.11)$$

где B_k — базисные вещества. Индекс **f** происходит от английского слова formation и используется для обозначения реакции образования вещества из **простых базисных веществ**. Если вещества B_k и **A** находятся в стандартных условиях, то говорят о стандартной энтальпии и стандартной функции Гиббса образования при стандартных условиях: $\Delta_f H^0(A, T^0)$, $\Delta_f G^0(A, T^0)$.

Что касается энтропии, то для многих веществ известны абсолютные значения $S^0(A, T^0)$. Это связано с тем, что для большинства веществ при абсолютном нуле величина энтропии в кристаллическом состоянии равна нулю. Знание зависимости теплоемкости от температуры позволяет рассчитать абсолютную величину энтропии при любой температуре. В справочниках значение энтропии при стандартных условиях приводят с обозначением S_{298}^0 .

За исключением энтропии для других фундаментальных функций невозможно ввести абсолютные значения, так как для них не существует абсолютного нуля отсчета. Можно говорить только об изменениях этих функций.

Для базисных веществ, находящихся в стандартных состояниях, принимают $\Delta_f H^0(T) = 0$ и $\Delta_f G^0(T) = 0$ кДж/моль. При составлении справочников термодинамических величин крайне неудобно табулировать значения термодинамических функций в стандартном состоянии при любой температуре. Поэтому обычно расчет термодинамических параметров при любых заданных температурах основывается на использовании стандартных состояний базисных веществ, находящихся при стандартных условиях. В справочных таблицах обычно приводятся значения стандартных величин образования соединений из простых базисных веществ, находящихся при стандартных условиях, с обозначениями $\Delta_f H_{298}^0, \Delta_f G_{298}^0, S_{298}^0$ в расчете на один моль образованного вещества А.

Для расчета значений термодинамических параметров при температуре, отличной от 298 К, в справочниках приводят информацию о теплоемкостях различных веществ для различных температур при стандартном давлении $p^0 = 1$ бар. В этом случае, например, стандартную энтальпию образования вещества А из простых веществ при температуре T можно рассчитать, интегрируя соответствующее уравнение в (1.60):

$$\Delta_f H^0(A, T) = \Delta_f H^0(A, T^0) + \int_{T^0}^T \left[C_p^0(A, T') + \sum_k \nu_k C_p^0(B_k, T') \right] dT', \quad (\nu_k < 0). \quad (2.12)$$

Обычно последнее выражение для краткости записывают так:

$$\Delta_f H^0(A, T) = \Delta_f H^0(A, T^0) + \int_{T^0}^T \Delta_f C_p^0(T') dT', \quad (2.13)$$

где

$$\Delta_f C_p^0(T) = C_p^0(A, T) + \sum_k \nu_k C_p^0(B_k, T), \quad (\nu_k < 0). \quad (2.14)$$

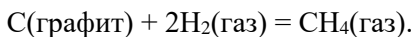
Величину $\Delta_f C_p^0(T)$ называют **изменением стандартной теплоемкости** в реакции образования вещества А.

При выполнении этих расчетов необходимо помнить, что величины $\Delta_f H^0(A, T^0)$ приводят в справочниках в единицах кДж/моль, а величины теплоемкостей в Дж/(моль·К). Эмпирические формулы зависимости теплоемкости от температуры обычно представляют в виде

$$C_p^0(T) = a + bT + c'/T^2 + cT^2. \quad (2.15)$$

Коэффициенты a, b, c' и c приводят в справочниках [2].

В качестве примера рассчитаем стандартную энтальпию образования метана при 500 К:



$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(\text{CH}_4, 500) &= \Delta_f H^0(\text{CH}_4, 298) + \int_{298}^{500} (\Delta_f a + \Delta_f bT + \Delta_f c'/T^2 + \Delta_f cT^2) dT = \\ &= -74850 + \int_{298}^{500} (-57,1 + 63,37 \cdot 10^{-3} \cdot T + 7,54 \cdot 10^5 / T^2 - 17,43 \cdot 10^{-6} \cdot T^2) dT = \\ &= -80822 \text{ Дж/моль}. \end{aligned}$$

(В приведенном примере использованы данные справочника [2].)

Величину $\Delta_f G^0(A, T)$ можно рассчитать аналогичным образом, используя уравнение

$$\Delta_f G^0(A, T) = \Delta_f H^0(A, T) - T \Delta_f S^0(A, T). \quad (2.16)$$

Для вычисления $\Delta_f S^0(A, T)$ воспользуемся (1.62):

$$\left(\frac{\partial \Delta_f S^0(A, T)}{\partial T} \right)_p = \Delta_f C_p^0(T) / T. \quad (2.17)$$

Интегрируя (2.17), находим

$$\Delta_f S^0(A, T) = \Delta_f S^0(A, T^0) + \int_{T^0}^T \Delta_f C_p^0(T') / T' dT', \quad (2.18)$$

где

$$\Delta_f S^0(A, T^0) = S^0(A, T^0) + \sum_k \nu_k S^0(B_k, T^0), \quad (\nu_k < 0). \quad (2.19)$$

Подставляя (2.12) и (2.18) в (2.16), получаем

$$\Delta_f G^0(A, T) = \Delta_f H^0(A, T^0) + \int_{T^0}^T \Delta_f C_p^0(T') dT' - T \left[\Delta_f S^0(A, T^0) + \int_{T^0}^T \Delta_f C_p^0(T') / T' dT' \right]. \quad (2.20)$$

Величины $\Delta_f H^0(A, T)$ и $\Delta_f G^0(A, T)$ можно использовать далее при расчете термодинамических параметров химических реакций.

2.4. Энергия связи

Для расчета термодинамических параметров можно использовать энергии связей. Энергия связи — это минимальная энергия, необходимая для удаления двух фрагментов (А и В) молекулы АВ на бесконечно большое расстояние при температуре абсолютного нуля:

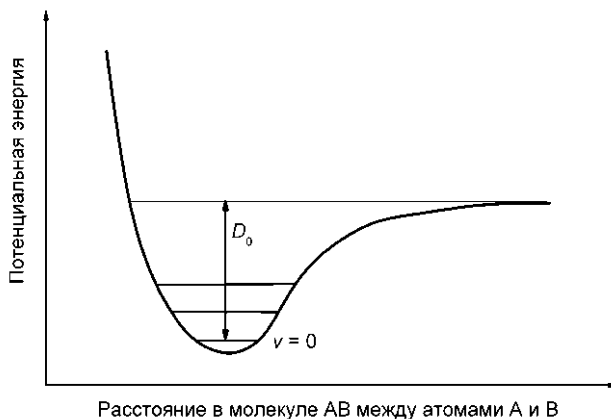
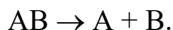


Рис. 2.1. Кривая потенциальной энергии молекулы АВ как функция расстояния между атомами А и В. Учтено, что в соответствии с нормами квантовой механики при температуре абсолютного нуля в молекуле существует «вибронное» колебание с квантовым числом $\nu = 0$

Эту величину часто обозначают как D_0 (рис. 2.1). Заметим, что энергия связи D_0 всегда положительна. Значение D_0 представляет собой изменение внутренней энергии ΔU_V в предположении, что исследуемая система является идеальным газом:

$$D_0 = \Delta U \quad (V = \text{const}, T = 0, \text{ идеальный газ}).$$

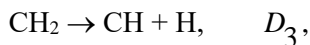
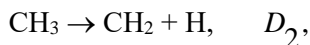
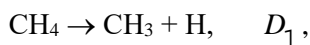
В качестве приближенного значения энергии связи можно использовать величину $D(298)$, равную изменению внутренней энергии при 298,15 К в реакции диссоциации:

$$D(298) = \Delta U(298) = \Delta H(298) - RT^0. \quad (2.21)$$

Можно уточнить значение энергии связи, найденное с использованием формулы (2.21), если сделать экстраполяцию к температуре абсолютного нуля с учетом зависимостей теплоемкостей обоих фрагментов и исходной молекулы от температуры:

$$D_0 = D(298) + \int_{T^0}^{T=0} [C_V(A, T) + C_V(B, T) - C_V(AB, T)] dT. \quad (2.22)$$

В некоторых случаях используют понятие средней энергии связи. Например, в молекуле метана можно разорвать последовательно все четыре С–Н связи:



Величины $D_1 - D_4$ отличаются друг от друга. Их усреднение дает среднее значение энергии связи в метане:

$$D_{\text{ср}} = (D_1 + D_2 + D_3 + D_4) / 4.$$

Аналогичным путем можно найти средние значения энергий различных химических связей и использовать их в приближенных расчетах. Энергии связей в некоторых простых молекулах приведены ниже.

Молекула	H ₂	F ₂	HCl	Cl ₂	HI
D_0 , кДж/моль	432,2	154,8	427,8	239,2	294,6

Большинство значений энергий ковалентных связей лежит в интервале 200–400 кДж/моль.

2.5. Закон Гесса

Величины энтальпий образования веществ, энергии связей и другие можно рассчитать, измеряя тепловые эффекты в химических реакциях в системах, в которых полезная работа не производится.

В общем случае теплота процесса будет зависеть от пути перехода системы в конечное состояние. Поэтому на практике используют такие условия, когда величина δq является полным дифференциалом. Как было видно из (1.14) и (1.15), величина δq является полным дифференциалом при условиях $V = \text{const}$ или $p = \text{const}$:

$$\delta q_V = dU, \quad \delta q_p = dH. \quad (2.23)$$

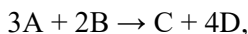
Следовательно, тепловой эффект химической реакции при $V = \text{const}$ или $p = \text{const}$ не зависит от пути реакции и определяется только природой и количеством начальных и конечных веществ. Это является формулировкой **закона**

Гесса (1836 г.). Заметим, что в указанных условиях соответствующие теплоемкости также не зависят от пути и составляют

$$C_V = \frac{dq_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad C_P = \frac{dq_P}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P. \quad (2.24)$$

При проведении процесса в условиях $V = \text{const}$ или $p = \text{const}$ подразумевается, что температура системы в конце процесса такая же, как и в его начале, т. е. для выполнения закона Гесса необходимо еще одно условие: $T = \text{const}$. Тогда изменение теплоты происходит благодаря изменению химической переменной, т. е. зависит от количеств отдельных веществ, участвующих в реакции. Поэтому под величинами, характеризующими изменение теплоты в химических процессах, q_V или q_P следует понимать $\left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V}$ и $\left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p}$ соответственно.

При рассмотрении химических процессов обычно имеют дело с изменением энтальпии. Для величины $\left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p}$ используют обозначение $\Delta_r H(T, p)$ (или просто $\Delta_r H$). Индекс r при обозначении изменения любой величины Φ означает, что изменение происходит в реакции, и это изменение рассчитывается на один моль в соответствии со стехиометрическим уравнением реакции. Если стехиометрическое уравнение имеет вид, например,



то изменение $\Delta_r \Phi$ рассчитывается с учетом участия в реакции трех молей вещества A , двух молей вещества B с образованием одного моля вещества C и четырех молей вещества D , но при этом говорится, что рассчитанное изменение $\Delta_r \Phi$ приходится на один моль [1, р. 68] превращения в соответствии со стехиометрией и

$$\Delta_r \Phi = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \xi} \right)_{T,p}. \quad (2.25)$$

Очень часто при расчетах величин типа $\Delta_{\Gamma}\Phi$ полагают $d\xi$ равной одному молю, но при этом считают, что система настолько велика, что превращение на величину одного моля не изменяет термодинамических параметров системы в целом. Этот прием эквивалентен вычислению производной.

Для стандартных величин используют обозначение $\Delta_{\Gamma}\Phi^{\circ}$.

Установим связь между величинами q_p и q_V для реакции, протекающей или при постоянном давлении, или при постоянном объеме. При постоянном давлении изменение энтальпии определяется выражением

$$dH_p = dU_p + d(pV)_p = dU_p + pdV_p. \quad (2.26)$$

Если в реакции участвуют газы, близкие к идеальным, то можно принять, что $dU_p \approx dU_V$.

В химической реакции с участием идеальных газов изменение dV_p связано только с изменением числа молей газообразных веществ. Так как реакция происходит при постоянной температуре, то при помощи уравнения состояния идеальных газов можно написать

$$d(pV)_p = d(nRT) = dnRT. \quad (2.27)$$

Таким образом, получаем

$$dH \approx dU + dnRT, \quad dq_p \approx dq_V + dnRT. \quad (2.28)$$

В общем случае при протекании химической реакции на малую глубину в пересчете на один моль превращения имеем

$$\Delta_{\Gamma}H \approx \Delta_{\Gamma}U + \Delta_{\Gamma}nRT, \quad q_p \approx q_V + \Delta_{\Gamma}nRT, \quad (2.29)$$

где $q_p = \Delta_{\Gamma}H$, $q_V = \Delta_{\Gamma}U$. Величина $\Delta_{\Gamma}n$ — стандартное изменение числа молей всех газообразных веществ, участвующих в реакции. Оно равно сумме стехиометрических коэффициентов реакции при газообразных веществах.

$$\Delta_{\Gamma} n = \sum_{i, \text{газ}} \nu_i = \Delta \nu_{\text{газ}}. \quad (2.30)$$

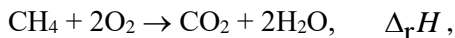
Точное уравнение, связывающее q_p и q_V , имеет вид

$$q_p = q_V + \left[\left(\frac{\partial \Delta_{\Gamma} U}{\partial V} \right)_T + p \right] \Delta_{\Gamma} V. \quad (2.31)$$

Закон Гесса играет важную роль при анализе путей химических превращений и является основным законом **термохимии** (раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций). С помощью закона Гесса можно рассчитать теплоты процессов, проводя их разнообразными путями и используя даже гипотетические состояния или вещества.

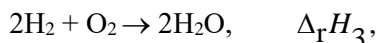
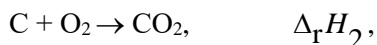
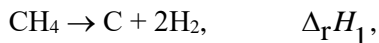
Необходимо отметить, что в термохимии под теплотой процесса часто понимают не изменение энтальпии (функции состояния), а величину тепловыделения Q , которая имеет знак, противоположный знаку изменения энтальпии $Q = -\Delta_{\Gamma} H = -q$. Например, теплота сгорания положительна, в то время как изменение энтальпии в процессе сгорания отрицательно.

Рассмотрим в качестве иллюстративного примера применимости закона Гесса окисление метана до CO_2 и H_2O :



где $\Delta_{\Gamma} H$ — изменение энтальпии в этой реакции.

Однако такие же конечные продукты можно получить из начальных продуктов и в таком процессе:



что в сумме соответствует процессу окисления метана. В обоих случаях изменение энтальпии одинаково:

$$\Delta_{\text{r}}H = \Delta_{\text{r}}H_1 + \Delta_{\text{r}}H_2 + \Delta_{\text{r}}H_3.$$

В качестве другого примера применения закона Гесса рассмотрим энтальпию образования кристаллической решетки $\text{NaCl} - \Delta H(\text{NaCl}_{\text{крист}})$ из свободных газофазных ионов (энергия кристаллической решетки).

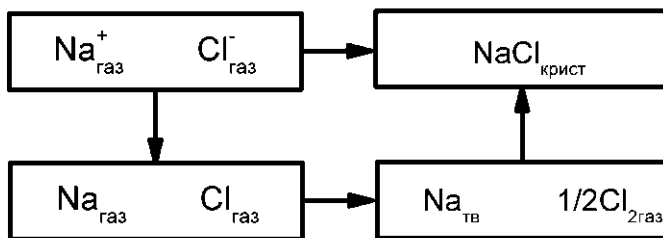


Рис. 2.2. Цикл Борна — Хабера

На рисунке 2.2 приведена схема расчета энергии кристаллической решетки на основе экспериментально определяемых величин (цикл Борна — Хабера):

$$\Delta H(\text{NaCl}_{\text{крист}}) = \Delta H(\text{ионизации } \text{Cl}^-) - \Delta H(\text{ионизации } \text{Na}_{\text{газ}}) - \Delta H(\text{испарения } \text{Na}_{\text{тв}}) - \frac{1}{2} \Delta H(\text{диссоциации } \text{Cl}_{2,\text{газ}}) + \Delta_{\text{f}} H^{\circ}(\text{NaCl}_{\text{крист}}).$$

Закон Гесса можно использовать для расчета энтальпий самых разнообразных реакций, базируясь на следующих соображениях:

1) количество любого из химических элементов, входящих в структуры химических соединений, сохраняется в ходе реакции;

2) тепловой эффект реакции можно рассчитать, если провести мысленно реакции с начальными и конечными веществами до одних и тех же продуктов (рис. 2.3).



Рис. 2.3. Расчет тепловых эффектов по закону Гесса

В соответствии с приведенным выше правилом знаков из этой схемы следует, что

$$\Delta_f H = \Delta_f H(\text{кон}) - \Delta_f H(\text{нач}).$$

Если продукты, полученные в реакциях с участием начальных или конечных веществ, представляют собой:

- а) простые вещества, то величины $\Delta_f H(\text{нач})$ и $\Delta_f H(\text{кон})$ представляют собой теплоты образования;
- б) продукты сгорания, то величины $\Delta_f H(\text{нач})$ и $\Delta_f H(\text{кон})$ представляют собой энтальпии процессов сгорания;
- в) атомы, то величины $\Delta_f H(\text{нач})$ и $\Delta_f H(\text{кон})$ представляют собой энергии связей с обратным знаком;
- г) молекулы растворенного вещества или ионы в растворах, то величины $\Delta_f H(\text{нач})$ и $\Delta_f H(\text{кон})$ представляют собой теплоты растворения.

Располагая информацией о величинах стандартных энтальпий образования (сгорания, растворения и т. д.) отдельных веществ, несложно рассчитать изменение энтальпии $\Delta_f H^0$ в самых разнообразных реакциях.

Литература

1. *Atkins, P Physical Chemistry* / P. Atkins, J. de Paula. — 9th ed. — Oxford : Oxford University Press, 2010. — P. 972.
2. Краткий справочник физико-химических величин. — Л. : Химия, 1983.

ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

3.1. Химический потенциал

Термодинамические процессы очень часто протекают в системах с переменным количеством вещества. Например, в ходе химической реакции меняется количество исходных и конечных реагентов, при фазовых переходах меняется количество вещества в отдельных фазах и т. д. При этом на систему не налагают никаких ограничений: она может быть открытой, закрытой или изолированной. Для описания таких процессов вводят в рассмотрение понятие химического потенциала.

В ситуациях с переменным количеством вещества фундаментальные функции будут зависеть не только от своих стандартных переменных, но и от количеств (чисел молей) отдельных веществ (n_i):

$$\begin{aligned} U &= U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_K), & H &= H(S, p, n_1, n_2, \dots, n_K), \\ A &= A(T, V, n_1, n_2, \dots, n_K), & G &= G(T, p, n_1, n_2, \dots, n_K) \end{aligned} \quad (3.1)$$

и

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \sum_m \left(\frac{\partial U}{\partial n_m} \right)_{S, V, n_{j \neq m}} dn_m, \\ dH &= TdS + Vdp + \sum_m \left(\frac{\partial H}{\partial n_m} \right)_{S, p, n_{j \neq m}} dn_m, \end{aligned} \quad (3.2)$$

$$\begin{aligned} dA &= -SdT - pdV + \sum_m \left(\frac{\partial A}{\partial n_m} \right)_{T, V, n_{j \neq m}} dn_m, \\ dG &= -SdT + Vdp + \sum_m \left(\frac{\partial G}{\partial n_m} \right)_{T, p, n_{j \neq m}} dn_m. \end{aligned}$$

Можно показать, что

$$\begin{aligned} \sum_{\bar{m}} \left(\frac{\partial U}{\partial n_m} \right)_{S,V,n_{j \neq m}} dn_m &= \sum_{\bar{m}} \left(\frac{\partial H}{\partial n_m} \right)_{S,p,n_{j \neq m}} dn_m = \\ &= \sum_{\bar{m}} \left(\frac{\partial A}{\partial n_m} \right)_{T,V,n_{j \neq m}} dn_m = \sum_{\bar{m}} \left(\frac{\partial G}{\partial n_m} \right)_{T,p,n_{j \neq m}} dn_m. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Действительно, прибавляя и вычитая член Vdp в первом уравнении системы (3.2), получаем

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{\bar{m}} \left(\frac{\partial U}{\partial n_m} \right)_{S,V,n_{j \neq m}} dn_m. \quad (3.4)$$

Сравнив это выражение со вторым уравнением в (3.2), можно убедиться в справедливости первого равенства в (3.3). Следующие равенства в (3.3) доказываются аналогично.

Переменные n_k в (3.3) независимы друг от друга. Это означает, что можно положить все изменения dn_k , за исключением некоторого, например, dn_i , равными нулю. Получим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} dn_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,p,n_{j \neq i}} dn_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} dn_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} dn_i \quad (3.5)$$

Из (3.5) следует важное равенство

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,p,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} = \mu_i, \quad (3.6)$$

где введено специальное обозначение μ_i для обсуждаемых производных. Величину μ_i , определяемую уравнениями (3.6), называют **химическим потенциа-**

лом i -го компонента. Химический потенциал играет исключительную роль во всех разделах химической термодинамики, позволяя количественно описывать системы с переносом вещества и с изменением количества веществ внутри отдельных систем, связанных, например, с протеканием химических реакций.

Химический потенциал μ_i i -го компонента представляет собой частную производную любой из четырех фундаментальных функций по количеству i -го компонента в данной фазе при постоянных значениях стандартных переменных. Независимо от выбранной фундаментальной функции величины μ_i равны между собой. Обычно химический потенциал относят к одному моль (или к одной молекуле). Химические потенциалы веществ характеризуют систему независимо от того, протекают в ней химические процессы или нет. Для вычисления химических потенциалов чаще всего используется функция Гиббса. С учетом μ_i основные уравнения термодинамики можно представить в следующей компактной форме:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i, \\ dH &= TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i, \\ dA &= -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i, \\ dG &= -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i. \end{aligned} \tag{3.7}$$

Из (3.7) видно, что если процесс происходит при постоянных значениях стандартных переменных, то изменение фундаментальных функций можно записать только через химические потенциалы:

$$dU_{S,V} = dH_{S,p} = dA_{T,V} = dG_{T,p} = \sum_i \mu_i dn_i. \tag{3.8}$$

Из (3.7) можно найти соотношения, аналогичные соотношениям Максвелла:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial T}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j \neq i}} &= \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial S}\right)_{V,n_j}, & \left(\frac{\partial p}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j \neq i}} &= -\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial V}\right)_{S,n_j}, \\
\left(\frac{\partial T}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_{j \neq i}} &= \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial S}\right)_{p,n_j}, & \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_{j \neq i}} &= \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{S,n_j}, \\
\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j \neq i}} &= -\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{V,n_j}, & \left(\frac{\partial p}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j \neq i}} &= -\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial V}\right)_{T,n_j}, \\
\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}} &= -\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,n_j}, & \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}} &= \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,n_j}.
\end{aligned} \tag{3.9}$$

В случае, если система состоит из одного чистого вещества, то последние два уравнения можно записать в виде

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -\bar{S}, \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \bar{V}. \tag{3.10}$$

Черта над символами S и V означает, что данная величина относится к одному моль вещества. Учитывая, что химический потенциал чистого вещества μ может зависеть от T и p , для $d\mu$ можно записать

$$d\mu = -\bar{S}dT + \bar{V}dp. \tag{3.11}$$

Интегрируя (3.11), получаем

$$\mu(T, p) = \mu(T_0, p_0) - \int_{T_0}^T \bar{S}(T)dT + \int_{p_0}^p \bar{V}dp, \tag{3.12}$$

где T_0 и p_0 — исходные температура и давление, $\mu(T_0, p_0)$ — величина химического потенциала в исходном состоянии

$$\mu(T_0, p_0) = \bar{H}(T_0, p_0) - T_0 \bar{S}(T_0, p_0). \quad (3.13)$$

При исследовании химических систем выбор исходного состояния в качестве начала отсчета исключительно важен, и этот вопрос будет рассмотрен более детально в следующих разделах.

3.2. Направление самопроизвольного химического процесса в изолированной и закрытой системах. Условия равновесия

Рассмотрим вопрос о направлении самопроизвольных процессов. Как было показано в гл. 1, **в случае протекания самопроизвольных процессов в изолированной системе энтропия системы всегда возрастает**. В равновесном состоянии изменение энтропии прекращается, и **в состоянии равновесия энтропия в изолированной системе достигает максимального значения**:

$$S = S_{\text{макс}}. \quad (3.14)$$

Таким образом, возрастание энтропии может служить критерием для решения вопроса о направлении протекания необратимых химических процессов в изолированных системах.

При решении конкретных задач по расчету равновесного химического состава для изолированных систем нередко поступают следующим образом. Сначала делают предположение о направлении протекания возможного химического процесса, потом определяют интервал изменения химической переменной, затем этот интервал разбивают на некоторое число малых частей. Для каждой точки разбиения последовательно проводят расчет энтропии. С этой целью в каждой точке рассчитываются температура и давление в системе, при условии, что процесс происходил при $U = \text{const}$ и $V = \text{const}$. Далее анализируют зависимость величины энтропии системы от химической переменной. Если эта зависимость носит возрастающий характер, то процесс может пойти в рассматриваемом направлении. Равновесное состояние системы определяется положением максимума энтропии.

Химические процессы в изолированных системах изучают достаточно редко. На практике чаще имеют дело с закрытыми (замкнутыми) системами. При этом для решения вопроса о направлении протекания процесса используют фундаментальные функции: достаточно выяснить, положительным или отрицательным является приращение фундаментальной функции при постоянных значениях соответствующей пары стандартных переменных. Начнем изучение равновесия закрытых систем с помощью функции Гиббса.

Рассмотрим реакцию, протекающую в закрытой системе в условиях постоянства температуры и давления. Закрытая система представляет собой реактор, сосуды с реагентами и продуктами, и инструменты для транспорта веществ и выполнения работы. Все части системы находятся в контакте с термостатом. Так как термостат имеет бесконечные размеры, то можно полагать, что вся система (реактор + термостат) отделена от окружающей среды изолирующей оболочкой. Как известно, энтропия любой изолированной системы по мере протекания самопроизвольного процесса может только расти. В рассматриваемом случае энтропия представляет собой сумму двух слагаемых — энтропии реакционной системы внутри реактора (S_1) и энтропии термостата (S_2). Тогда для изменения энтропии системы в целом можно записать

$$\Delta S = \Delta_r S_1 + \Delta S_2 \geq 0. \quad (3.15)$$

Для определенности предположим, что реакция, протекающая в условиях постоянного давления и постоянной температуры, характеризуется следующим изменением параметров:

$$\Delta_r H_1 < 0, \quad \Delta_r G_1 < 0, \quad \Delta_r S_1 > 0. \quad (3.16)$$

Постоянство температуры реактора поддерживается высокой теплопроводностью стенок реактора и большой (бесконечной) тепловой емкостью термостата. Тогда теплота, выделяемая в ходе реакции, равная ($-\Delta_r H_1$), равновесно поступает из реактора к термостату и

$$\Delta S_2 = -\Delta_r H_1 / T. \quad (3.17)$$

Подставляя ΔS_2 в (3.15), получаем

$$\Delta S = \Delta_r S_1 - \Delta_r H_1 / T = -\Delta_r G_1 / T \geq 0. \quad (3.18)$$

Изотермическое изменение функции Гиббса для закрытой системы, взятое с обратным знаком и поделенное на температуру ($-\Delta G / T$), представляет собой изменение энтропии полной изолированной системы (термодинамическая система + окружение), в качестве которой может рассматриваться созданная человеком изолированная система (закрытая система + термостат), закрытая система + планета Земля или закрытая система + вся Вселенная. Применяя к закрытой системе вместе с термостатом общий принцип возрастания энтропии в изолированной системе, получаем простой критерий, который определяет протекание необратимого процесса в закрытой системе при постоянных значениях T и p (нижние индексы «г» и «1» опущены для общности):

$$dG_{T,p} \leq 0. \quad (3.19)$$

Принимая во внимание (3.8), можно утверждать, что при стремлении системы к равновесию при постоянных значениях пар стандартных переменных изменение фундаментальных функций имеет вид

$$dU_{S,V} = dH_{S,p} = dA_{T,V} = dG_{T,p} = \sum_i \mu_i dn_i < 0. \quad (3.20)$$

В равновесии фундаментальные функции достигают минимума:

$$dU_{S,V} = dH_{S,p} = dA_{T,V} = dG_{T,p} = \sum_i \mu_i dn_i = 0 \quad (3.21)$$

и

$$U_{S,V} = U_{\min}, \quad H_{S,p} = H_{\min}, \quad A_{T,V} = A_{\min}, \quad G_{T,p} = G_{\min}. \quad (3.22)$$

Для наших целей наибольшее значение имеют уравнения, описывающие состояние равновесия закрытой системы с помощью функции Гиббса:

$$dG_{T,p} = 0, \quad (3.23)$$

$$\sum_i \mu_i dn_i = 0. \quad (3.24)$$

Заметим, что уравнения (3.20)–(3.24) не определяют движение системы к равновесию, а только описывают этот процесс. Движение системы к равновесию вызвано естественным физическим процессом, ведущим к статистически наиболее вероятному состоянию.

3.3. Условия равновесия закрытой химической системы

В системах с химическими реакциями изменяются количества веществ, участвующих в реакциях. Для простоты изложения ограничимся рассмотрением системы с одной химической реакцией. Эти изменения удобно описывать с помощью одной химической переменной ξ , так как изменения количеств различных веществ связаны между собой. Фундаментальные функции будут теперь зависеть не только от своих стандартных переменных, но и от переменной ξ . Начальные количества реагентов (n_{i0}) будут играть при этом роль параметров:

$$U = U(S, V, \xi), \quad H = H(S, p, \xi), \quad A = A(T, V, \xi), \quad G = G(T, p, \xi) \quad (3.25)$$

и

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{S,V} d\xi, & dH &= TdS + Vdp + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{S,p} d\xi, \\ dA &= -SdT - pdV + \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T,V} d\xi, & dG &= -SdT + Vdp + \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} d\xi. \end{aligned} \quad (3.26)$$

Теперь, например,

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,\xi}, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,\xi}. \quad (3.27)$$

Учитывая (2.7), уравнения (3.7) запишем в виде

$$\begin{aligned}dU &= TdS - pdV + \sum_i \nu_i \mu_i d\xi, \\dH &= TdS + Vdp + \sum_i \nu_i \mu_i d\xi, \\dA &= -SdT - pdV + \sum_i \nu_i \mu_i d\xi, \\dG &= -SdT + Vdp + \sum_i \nu_i \mu_i d\xi.\end{aligned}\tag{3.28}$$

Сравнивая (3.28) с (3.7), легко видеть, что все производные от фундаментальных функций по химической переменной при постоянных значениях стандартных переменных равны между собой:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{S,p} = \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_i \nu_i \mu_i.\tag{3.29}$$

Из (3.29) видно, что именно химическая переменная ξ является той координатой, вдоль которой происходит изменение фундаментальных функций при постоянных значениях соответствующих стандартных переменных. Любая из фундаментальных функций может быть использована для решения вопроса о направлении самопроизвольной реакции. Но чаще используется функция Гиббса, для которой

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_i \nu_i \mu_i < 0.\tag{3.30}$$

Минимальное значение фундаментальной функции соответствует равновесному значению ξ . В равновесии

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{S,p} = \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = 0.\tag{3.31}$$

Из (3.30) и (3.31) вытекает условие на равновесие химической системы с использованием функции Гиббса:

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_i \nu_i \mu_i = 0,\tag{3.32}$$

которое широко используется при анализе равновесных ситуаций с фиксированной температурой и давлением.

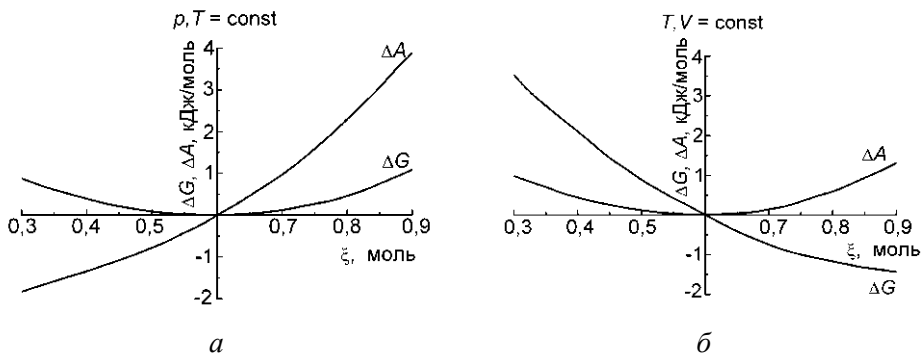
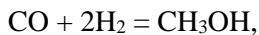


Рис. 3.1. Зависимость функции Гиббса G и функции Гельмгольца A от химической переменной для реакции $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$, протекающей при 500 К (начальные количества реагентов: $n_0(\text{CO}) = 1$, $n_0(\text{H}_2) = 5$, $n_0(\text{CH}_3\text{OH}) = 0$ моль): a — реакция происходит при постоянном давлении, соответствующем состоянию равновесия и равном 20 бар; b — реакция происходит при постоянном объеме, соответствующем состоянию равновесия и равном 9,809 л.

Если система находится в равновесии, то, не зная ее предыстории, нельзя сказать, какие конкретные пары стандартных переменных были постоянными при достижении равновесия. Поведение системы вблизи равновесия можно исследовать с помощью любой пары стандартных переменных. Тогда любая фундаментальная функция будет в равновесии достигать минимума, если химическая переменная будет меняться вблизи равновесного значения при постоянных значениях соответствующих пар стандартных переменных. Например, система, в которой происходит химическая реакция



при постоянных значениях $T = 500$ К и $p = 20$ бар достигает равновесного состояния. Функция Гиббса, как это показано на рисунке 3.1а, имеет минимум, а функция Гельмгольца — нет. Ситуация коренным образом меняется, если проанализировать поведение функции Гельмгольца в зависимости от ξ , взяв в ка-

честве постоянных параметров равновесные значения температуры и объема $V = 9,809$ л. Тогда в соответствии с рисунком 3.1б функция Гельмгольца в равновесии имеет минимум, а функция Гиббса — нет.

Рассмотренный пример наглядно показывает, что все фундаментальные функции достигают минимума в состоянии равновесия, но каждая при постоянстве своих стандартных переменных. Энтропия системы в состоянии равновесия максимальна, если система помещена в изолирующую оболочку. Энтропия в состоянии равновесия также максимальна для системы вместе с термостатом при постоянных значениях T и p или T и V .

3.4. Химическое сродство реакции

При рассмотрении химических процессов иногда используют понятие **химического сродства**, впервые введенного де Донде (1924 г.). Под величиной химического сродства (A_T) понимают отрицательное значение суммы $\sum_i \nu_i \mu_i$:

$$A_T = -\sum_i \nu_i \mu_i. \quad (3.33)$$

Как следует из (3.29),

$$A_T = -\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{S,V} = -\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{S,p} = -\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}. \quad (3.34)$$

В системах, в которых полезная работа не производится, величина сродства характеризует степень отклонения системы от состояния равновесия. В состоянии равновесия значение сродства равно нулю:

$$A_T = 0. \quad (3.35)$$

Величина сродства служит мерой отклонения системы от равновесного состояния.

3.5. Самостоятельные упражнения

1. Вывести уравнение (2.31), используя, например, метод якобианов.

2. Коэффициент полезного действия работы топливного элемента электрохимического генератора равен $q\%$. Сколько теплоты выделяет такой элемент при превращении одного моль водорода в условиях постоянства T и p ?

РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ РЕАГИРУЮЩИХ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Для описания химического равновесия используют химические потенциалы реагирующих веществ. Поэтому очень важно уметь рассчитывать величины химических потенциалов веществ, непосредственно находящихся в реакционной системе.

4.1. Расчет химического потенциала вещества

Для расчета величин μ_i можно использовать любую из четырех фундаментальных функций. Величины U и H неудобны, так как одной из стандартных переменных для них является энтропия, которая экспериментально не измеряется. Поэтому, как правило, в расчетах используют функцию Гиббса или, реже, — функцию Гельмгольца. Предпочтение отдается функции Гиббса, поскольку G зависит (наряду с n_i) от переменных T и p , которые, в отличие от других наборов стандартных переменных, являются интенсивными величинами и легко определяются на опыте. В то же время при чисто теоретических, например статистических (см. гл. 8), методах расчета гораздо чаще используют функцию Гельмгольца, поскольку обычно расчеты методами статистической физики выполняют с фиксированным объемом.

Для расчета величин μ_i , как это следует из (3.6), к системе с заданным содержанием всех веществ необходимо добавить некоторое, желательно очень малое количество (Δn_i) i -го вещества, определить изменение ΔG в этом процессе и рассчитать предел отношения $\Delta G / \Delta n_i$ при $\Delta n_i \rightarrow 0$. Возникает вопрос об источнике i -го компонента. Вообще говоря, i -й компонент может находиться вне системы в любом состоянии, в реальном или гипотетическом состоянии, а также в разнообразной химической форме, например источником метана может

служить этан и т. д. Но так можно поступать лишь до тех пор, пока не учитывают химические превращения веществ. При термодинамическом описании химических процессов нужно выбрать единый для всех веществ (исходных и конечных) нуль отсчета, позволяющий учитывать изменения функции Гиббса, связанные с химическими превращениями. Поэтому для расчета величин химических потенциалов используют введенные ранее стандартные состояния и стандартные условия.

Расчет величины химического потенциала заключается в вычислении изменения функции Гиббса для одного моль вещества. Эта процедура обычно разбивается на два этапа.

1. Вычисление химического потенциала чистого вещества в стандартном состоянии, $\mu_i^0(T, p^0)$.

2. Расчет химического потенциала вещества в исследуемой системе $\mu_i = \mu_i(T, p)$.

За $\mu_i^0(A_i, T, p^0)$ принимают функцию Гиббса образования 1 моль вещества A_i $\Delta_f G^0(A_i, T, p^0)$ (см. раздел 2.3):

$$\mu_i^0(A_i, T, p^0) = \Delta_f G^0(A_i, T, p^0) = \Delta_f H^0(A_i, T, p^0) - T \Delta_f S^0(A_i, T, p^0). \quad (4.1)$$

Необходимо отметить, что в химических процессах количества химических элементов не меняются, поэтому в уравнении (4.1) можно опустить члены, связанные с простыми веществами. Тогда уравнение (4.1) примет вид

$$\mu_i^0(A_i, T, p^0) = \Delta_f H^0(A_i, T, p^0) - T S^0(A_i, T, p^0). \quad (4.2)$$

При расчете величин $\Delta_f H^0(A_i, T, p^0)$ и $S^0(A_i, T, p^0)$ необходимо учитывать возможность существования фазовых переходов. Пусть, например, в диапазоне температур от T^0 до T у вещества имеется фазовый переход в точке T_ϕ с теплотой фазового перехода, равной Q_ϕ . Тогда

$$\Delta_f H^0(A_i, T, p^0) = \Delta_f H^0(A_i, T^0, p^0) + \int_{T^0}^{T_\Phi} C_p^0(A_i, T', p^0) dT' + \\ + Q_\Phi + \int_{T_\Phi}^T C_p^0(A_i, T', p^0) dT', \quad (4.3)$$

$$S^0(A_i, T, p^0) = S^0(A_i, T^0, p^0) + \int_{T^0}^{T_\Phi} C_p^0(A_i, T', p^0) / T' dT' + \\ + Q_\Phi / T_\Phi + \int_{T_\Phi}^T C_p^0(A_i, T', p^0) / T' dT'. \quad (4.4)$$

Эти формулы легко обобщаются на ситуацию с несколькими фазовыми переходами.

Что касается второго этапа расчета величины химического потенциала, он будет обсужден при рассмотрении конкретных ситуаций.

4.2. Химический потенциал идеального газа

Рассмотрим систему, состоящую из смеси нескольких (K) идеальных газов. Будем считать, что смесь идеальных газов также является идеальной смесью. Это означает, что состояние газовой смеси описывается уравнением

$$pV = NRT, \quad (4.5)$$

где N — полное количество вещества в системе.

Найдем химический потенциал i -го вещества (A_i), находящегося в смеси при парциальном давлении p_i . По определению, химический потенциал рассчитывается как частная производная функции Гиббса по количеству i -го компонента при постоянных значениях остальных параметров, в частности давления. При этом давление должно оставаться неизменным как для реакционной системы, так и для стандартного состояния. Это требование накладывает определенные ограничения на процедуру переноса вещества из стандартного состояния в систему.

Отбор малой порции газа в количестве Δn_i из стандартного состояния можно осуществить с помощью поршневой системы, передвигающей газ в специальный переносной цилиндр с поршнем с сохранением стандартного давления в стандартном состоянии и в переносном цилиндре, равным p^0 . Изменение функции Гиббса при этом равно нулю. Затем необходимо изменить давление малой порции i -го газа от величины p^0 до величины p_i . Изменение функции Гиббса определяется выражением

$$\Delta G = \Delta n_i \int_{p^0}^{p_i} \frac{RT}{p} dp = \Delta n_i RT \ln(p_i / p^0). \quad (4.6)$$

Отметим, что все обсужденные гипотетические изменения состояния газов желательнее производить в обратимых процессах. Изменение функции Гиббса не зависит от того, обратимый процесс или нет, но вычисление изменения функции Гиббса наиболее просто осуществляется для обратимых процессов.

Одновременно необходимо реакционный сосуд снабдить поршневой системой, обеспечивающей постоянство общего давления в системе, равного p . Изменение функции Гиббса в этом случае также равно нулю вследствие компенсации работ, затрачиваемых на ввод i -го газа и на расширение реакционной системы. Действительно, работа, затрачиваемая на ввод i -го газа в систему, равна $p_i V_i$, где V_i — объем i -го газа в цилиндре, а работа системы при вводе в нее газа равна $p \Delta V$, где ΔV — увеличение объема системы, вызванное введением i -го газа. Учитывая, что $p_i V_i = p \Delta V = \Delta n_i RT$, получаем, что работа, затрачиваемая на введение i -го газа в систему, равна работе, производимой при этом системой. Сумма обеих работ равна нулю, и поэтому равно нулю и изменение функции Гиббса при вводе газа в систему. Таким образом, изменение химического потенциала газа, вызванное введением газа в систему, равно

$$\Delta \mu_i = \Delta G / \Delta n_i = RT \ln(p_i / p^0). \quad (4.7)$$

Следовательно, химический потенциал газа в идеальной смеси равен

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i^0(T, p^0) + RT \ln(p_i / p^0). \quad (4.8)$$

Аналогичным образом можно рассмотреть процедуру вычисления химического потенциала с помощью функции Гельмгольца.

Выражение (4.8) часто записывают в более компактной форме:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i. \quad (4.9)$$

Величина p^0 для стандартного состояния газа, численно равная единице давления, под знаком логарифма опущена, но это не означает, что под знаком логарифма в выражении (4.9) стоит размерная величина. Если в дальнейшем будут встречаться выражения типа $RT \ln p_i$, то под этим следует понимать $RT \ln(p_i / p^0)$.

Разбиение выражения (4.9) на два слагаемых имеет глубокий смысл. Дело в том, что первое слагаемое зависит лишь от температуры, так как величина $\mu_i^0(T, p^0)$ вычисляется при постоянном стандартном давлении, равном $p^0 = 1$ бар. Вся зависимость от давления заключена во втором слагаемом. Это обстоятельство будет использовано ниже при нахождении константы равновесия.

4.3. Константа равновесия химической реакции

Рассмотрим газофазную химическую реакцию

$$\sum_i \nu_i A_i = 0, \quad (4.10)$$

находящуюся в состоянии равновесия. Для описания равновесной ситуации воспользуемся общим условием (3.32), которому должно удовлетворять любое равновесное состояние. Подставив в него (4.8), получим

$$\sum_i [\nu_i \mu_i^0 + \nu_i RT \ln(p_i / p^0)] = 0 \quad (4.11)$$

или

$$\prod_i (p_i / p^0)^{\nu_i} = \exp(-\sum_i \nu_i \mu_i^0 / RT). \quad (4.12)$$

В (4.12) слева стоит величина, зависящая только от парциальных давлений веществ, участвующих в реакции, а справа — величина, зависящая только от температуры, но не зависящая от полного давления или от парциальных давлений веществ. Следовательно, левая часть (4.12) также не зависит от парциальных давлений отдельных веществ или от общего давления. Поэтому как правая, так и левая части (4.12) представляют собой некоторую константу, зависящую только от температуры и не зависящую от условий проведения реакции при заданной температуре. Для этой константы вводят обозначение $K_p(T)$ или просто K_p :

$$K_p = \prod_i (p_i / p^0)^{\nu_i} = \prod_i p_i^{\nu_i}, \quad (4.13)$$

где p_i — парциальные равновесные давления. Величину K_p называют **константой равновесия химической реакции**. Уравнение (4.13) называют **законом действующих масс**. Заметим, что закон действующих масс справедлив только для идеальных систем.

Значение K_p можно рассчитать, зная термодинамические параметры исходных и конечных веществ:

$$K_p = \exp(-\sum_i \nu_i \mu_i^0 / RT). \quad (4.14)$$

Величину $\sum_i \nu_i \mu_i^0$ называют **стандартным изменением функции Гиббса в химической реакции** и обозначают $\Delta_r G^0$:

$$\Delta_r G^0 = \sum_i \nu_i \mu_i^0. \quad (4.15)$$

Подставляя в (4.15) выражение (4.2) для μ_i^0 , получаем

$$\Delta_r G^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0(A_i, T, p^0) - \sum_i \nu_i S_i^0(A_i, T, p^0). \quad (4.16)$$

Для слагаемых в правой части (4.16) обычно вводят упрощенные обозначения

$$\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0(A_i, T, p^0) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0, \quad (4.17)$$

$$\Delta_r S^0 = \sum_i \nu_i S_i^0(A_i, T, p^0) = \sum_i \nu_i S_i^0.$$

В итоге выражения для $\Delta_r G^0$, K_p и $\ln K_p$ записывают в виде

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0, \quad (4.18)$$

$$K_p = \exp(-\Delta_r G^0 / RT), \quad (4.19)$$

$$\ln K_p = -\Delta_r G^0 / RT. \quad (4.20)$$

Константа равновесия K_p безразмерна. Тем не менее в литературе иногда учитывают условную размерность K_p — при измерении давления в барах эта размерность равна $[\text{бар}]^{\Delta \nu}$:

$$[p]^{\sum_i \nu_i} = [p]^{\Delta \nu}, \quad (4.21)$$

где введено обозначение

$$\Delta \nu = \sum_i \nu_i. \quad (4.22)$$

С учетом (2.15) для величины $\ln K_p$ можно записать

$$\ln K_p = C_1 + C_2 T + C_3 T^2 + C_4 / T + C_5 / T^2 + C_6 \ln T, \quad (4.23)$$

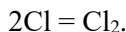
где

$$\begin{aligned}
 C_1 &= [\Delta_r S^0(T^0) - \Delta_r a - \Delta_r a \ln T^0 - \Delta_r b T^0 - 0,5 \Delta_r c (T^0)^2 + 0,5 \Delta_r c' (T^0)^2] / R, \\
 C_2 &= 0,5 \Delta_r b / R, & C_3 &= 0,5 \Delta_r c / (6R), \\
 C_4 &= [-\Delta_r H^0(T^0) + \Delta_r a T^0 + 0,5 \Delta_r b (T^0)^2 + \Delta_r c (T^0)^3 / 3 - \Delta_r c' T^0] / R, \\
 C_5 &= 0,5 \Delta_r c' / R, & C_6 &= \Delta_r a / R,
 \end{aligned} \tag{4.24}$$

где, например,

$$\Delta_r a = \sum_i \nu_i a_i. \tag{4.25}$$

В качестве примера приведем расчет величины константы равновесия реакции



В этом случае $\nu_{\text{Cl}} = -2$ и $\nu_{\text{Cl}_2} = 1$. Прежде чем рассчитывать величину стандартного изменения функции Гиббса в реакции $\Delta_r G^0(T)$, необходимо найти значения $\Delta_r H^0(T)$ и $\Delta_r S^0(T)$, а также величины параметров $\Delta_r a$, $\Delta_r b$, $\Delta_r c$, $\Delta_r c'$, которые определяют зависимость стандартного изменения теплоемкости в реакции от температуры. Эти расчеты удобно проводить, записывая параметры веществ, участвующих в реакции, в виде векторов

$$\begin{vmatrix} \Delta_r H^0 \\ \Delta_r S^0 \\ \Delta_r a \\ \Delta_r b \\ \Delta_r c \\ \Delta_r c' \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \Delta_f H^0 \\ S^0 \\ a \\ b \\ c \\ c' \end{vmatrix}_{\text{Cl}_2} - 2 \begin{vmatrix} \Delta_f H^0 \\ S^0 \\ a \\ b \\ c \\ c' \end{vmatrix}_{\text{Cl}} = \begin{vmatrix} -242,68 \text{ кДж/моль} \\ -107,18 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \\ -9,25 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \\ 2,01 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К}^2) \\ 0 \\ -0,95 \cdot 10^{-5} \text{ Дж} \cdot \text{К/моль} \end{vmatrix}.$$

Используя найденные значения, получаем

$$\ln K_p = -5,57 + 0,12 \cdot 10^{-3} T + 28\,900/T - 5590/T^2 - 1,1 \ln T.$$

Например, если $T = 1000 \text{ K}$, то $\ln K_p = 15,76$. Таким образом, можно записать

$$p_{\text{Cl}_2} / p_{\text{Cl}}^2 = \exp(15,76).$$

Если $p_{\text{Cl}_2} \approx 1$ бар, то равновесное давление атомов хлора равно

$$p_{\text{Cl}} = (p_{\text{Cl}_2} / K_p)^{1/2} = \exp(-7,88) = 3,78 \cdot 10^{-4} \text{ бар}.$$

4.4. Изотерма химической реакции

Химические системы часто содержат смесь реагентов и продуктов. Не всегда можно понять без термодинамического анализа, в каком направлении будет изменяться состояние системы. Поэтому сейчас будет рассмотрен вопрос о направлении самопроизвольного химического процесса в процессе установлении химического равновесия. Для этого проанализируем зависимость функции Гиббса от химической переменной. В соответствии с (3.30) и (4.9)

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i (\nu_i \mu_i^0 + \nu_i RT \ln p_i) = \Delta_r G^0 + RT \ln Q = -RT (\ln K_p - \ln Q) \leq 0, \quad (4.26)$$

где через Q обозначена величина, называемая **произведением реакции** (reaction quotient):

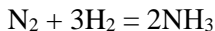
$$Q = \prod_i p_i^{\nu_i}. \quad (4.27)$$

Отметим, что в отличие от (4.13), парциальные давления p_i , используемые при расчете Q , в общем случае отличаются от равновесных давлений.

Уравнение (4.26) представляет собой **уравнение изотермы химической реакции**, с помощью которого можно решать вопрос о направлении химической реакции. Если $K_p > Q$, то реакция идет в прямом направлении ($\Delta \xi > 0$), а если $Q > K_p$, то в обратном ($\Delta \xi < 0$). В равновесии

$$Q = K_p. \quad (4.28)$$

Рассмотрим в качестве примера реакцию синтеза аммиака



при начальных условиях $T = 500 \text{ K}$, $p = 10 \text{ бар}$, $p(\text{N}_2) = 1,82 \text{ бар}$, $p(\text{H}_2) = 3,64 \text{ бар}$, $p(\text{NH}_3) = 4,54 \text{ бар}$. Рассчитанное значение $K_p(500 \text{ K}) = 0,11$, величина $Q = 4,54^2/(1,82 \cdot 3,64^3) = 0,235$. Следовательно, $Q > K_p$ и реакция идет влево с распадом аммиака.

Процесс установления химического равновесия в системе реагирующих идеальных газов удобно пояснить на примере мономолекулярного превращения $A = B$. Предположим, что сначала в систему было введено только вещество А с начальным давлением p_{A0} . Химический потенциал вещества А на любой стадии процесса определяется обычным выражением

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln p_A.$$

В координатах $\mu_A \div \ln p_A$ эта зависимость представляет собой прямую линию (рис. 4.1). Аналогичная зависимость для μ_B имеет вид

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln p_B.$$

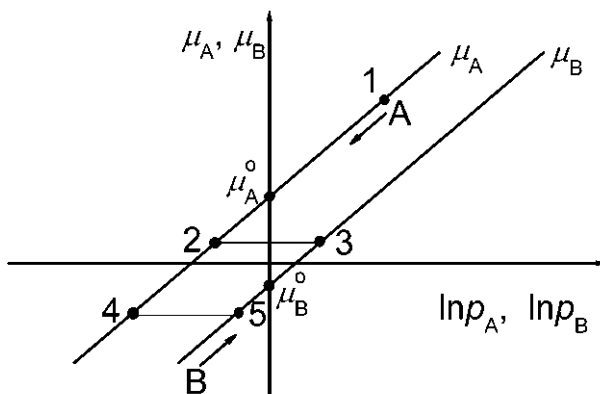


Рис. 4.1. Установление химического равновесия $A = B$ в газовой фазе

Начальное состояние вещества А изображено на рисунке 4.1 точкой 1. Так как начальное давление вещества В равно нулю, то начальное состояние

вещества В следует изобразить точкой, удаленной на $-\infty$ вдоль прямой μ_B . По мере превращения точка, изображающая состояние вещества А, движется вниз (по стрелке), а точка, изображающая состояние вещества В, движется вверх (по стрелке) до тех пор, пока химические потенциалы веществ А и В не сравняются. Состояние равновесия изображается точками 2 и 3. Из рисунка 4.1 видно, что любое сечение прямых μ_A и μ_B прямой, параллельной оси абсцисс, определяет состояние равновесия, например, точки 4 и 5, и т. д. Положение равновесия зависит от начальных условий.

4.5. Различные подходы к отображению константы равновесия

В некоторых ситуациях для константы равновесия используют математические выражения, отличные от (4.13).

4.5.1. Отображение константы равновесия через мольные доли

Если концентрацию выражать в мольных долях

$$X_i = n_i / N = p_i / p, \quad (4.29)$$

где n_i и p_i — количество и парциальное давление i -го вещества в системе, N и p — общее количество вещества и полное давление в системе, то после некоторых преобразований (4.13) можно прийти к константе равновесия K_X , определяемой через мольные доли:

$$K_p = \prod_i (p_i / p^0)^{\nu_i} = \prod_i \left(\frac{p_i}{p} \cdot \frac{p}{p^0} \right)^{\nu_i} = \prod_i (p_i / p)^{\nu_i} \cdot \prod_i (p / p^0)^{\nu_i} = K_X \cdot (p / p^0)^{\Delta \nu}, \quad (4.30)$$

где

$$K_X = \prod_i (p_i / p)^{\nu_i} = \prod_i X_i^{\nu_i}. \quad (4.31)$$

Константа равновесия K_X связана с константой равновесия K_p соотношением

$$K_X = K_p \cdot (p^0 / p)^{\Delta \nu}. \quad (4.32)$$

С учетом (4.19) и (4.32) величину K_X можно выразить через функцию Гиббса:

$$K_X = \exp\{-[\Delta_r G^0(T, p^0) + \Delta \nu RT \ln(p / p^0)] / RT\} = \exp[-\Delta_r G^0(T, X^0) / RT], \quad (4.33)$$

где

$$\Delta_r G^0(T, X^0) = \Delta_r G^0(T, p^0) + \Delta \nu RT \ln(p / p^0). \quad (4.34)$$

Величина $X^0 = 1$. Величина $RT \ln(p / p^0)$ представляет собой изменение функции Гиббса в процессе изотермического изменения давления идеального газа от p^0 до p .

Химический потенциал вещества — производная от функции Гиббса по количеству вещества (в молях) представляет собой некоторую величину, которая не зависит от выбираемых единиц для выражения концентрации. Поэтому химический потенциал, записанный через мольные доли, имеет вид

$$\mu_i(T, X_i) = \mu_i(T, p_i) = \mu_i^0(T, p^0) + RT \ln\left(\frac{p_i}{p} \cdot \frac{p}{p^0}\right) = \mu_i^*(T, X^0) + RT \ln X_i, \quad (4.35)$$

где

$$\mu_i^*(T, X^0) = \mu_i^0(T, p^0) + RT \ln(p / p^0) \quad (4.36)$$

— значение химического потенциала вещества в системе мольных долей.

Стандартное изменение функции Гиббса в реакции можно выразить с помощью химических потенциалов $\mu_i^*(T, X^0)$:

$$\Delta_r G^0(T, X^0) = \sum_i \nu_i \mu_i^*(T, X^0). \quad (4.37)$$

Из (4.37) следует, что при отображении концентраций через мольные доли стандартное изменение функции Гиббса в реакции рассчитывается для веществ, находящихся при стандартном давлении, равном полному давлению смеси газов. Верхний индекс «*» при $\mu_i^*(T, X^0)$ введен в (4.35) для того, чтобы отличать химический потенциал в данном стандартном состоянии, зависящем от давления, от величины химического потенциала $\mu_i^0(T, p^0)$ в стандартном состоянии, в котором зависимость от давления отсутствует, так как стандартное значение давления всегда равно постоянной величине 1 бар.

4.5.2. Отображение константы равновесия через концентрации

Если реакция исследуется при постоянных значениях T и V , то нередко в качестве количественной характеристики содержания реагента в смеси используют **мольную концентрацию**:

$$C_i = n_i / V = p_i / RT. \quad (4.38)$$

В качестве единицы концентрации (C^0) часто выбирают величину 1 моль/л. Выражая p_i из (4.38) и подставляя в (4.13), получаем

$$K_p = \prod_i \left(\frac{C_i}{C^0} \cdot \frac{C^0 RT}{p^0} \right)^{\nu_i} = \prod_i (C_i / C^0)^{\nu_i} \cdot \prod_i (C^0 RT / p^0)^{\nu_i} = K_C \cdot (C^0 RT / p^0)^{\Delta \nu}, \quad (4.39)$$

где

$$K_C = \prod_i (C_i / C^0)^{\nu_i}. \quad (4.40)$$

Константа равновесия K_C связана с константой равновесия K_p соотношением

$$K_C = K_p (C^0 RT / p^0)^{-\Delta \nu}. \quad (4.41)$$

С учетом (4.19) и (4.41) величину K_C можно выразить через функцию Гиббса:

$$K_C = \exp\{-[\Delta_r G^0(T, p^0) + \Delta \nu RT \ln(C^0 RT / p^0)] / RT\} = \exp[-\Delta_r G^0(T, C^0) / RT], \quad (4.42)$$

где

$$\Delta_r G^0(T, C^0) = \Delta_r G^0(T, p^0) + \Delta \nu RT \ln(C^0 RT / p^0). \quad (4.43)$$

Величина $\Delta \nu RT \ln(C^0 RT / p^0)$ представляет собой изменение функции Гиббса в процессе изотермического изменения давления идеального газа от p^0 до $p = C^0 RT$.

Величины C^0 и p^0 в явном виде пишут не всегда, и в таких ситуациях (4.40) и (4.42) принимают вид

$$K_C = \prod_i C_i^{\nu_i}, \quad (4.44)$$

$$\Delta_r G^0(T, C^0) = \Delta_r G^0(T, p^0) + \Delta \nu RT \ln(RT). \quad (4.45)$$

Выражение для химического потенциала, записанного через концентрации, получим по аналогии с (4.35):

$$\mu_i(T, C_i) = \mu_i(T, p_i) = \mu_i^0(T, p^0) + RT \ln\left(\frac{C_i}{C^0} \cdot \frac{C^0 RT}{p^0}\right) = \mu_i^*(T, C^0) + RT \ln(C_i / C^0), \quad (4.46)$$

где введено обозначение

$$\mu_i^*(T, C^0) = \mu_i^0(T, p^0) + RT \ln(C^0 RT / p^0). \quad (4.47)$$

Очевидно, что выражение (4.46) для химического потенциала компонента в смеси можно представить в виде зависимости от концентрации в следующей форме:

$$\mu_i(T, C_i) = \mu_i^*(T, C^0) + RT \ln C_i. \quad (4.48)$$

Из (4.47) следует, что стандартное изменение функции Гиббса в реакции $\Delta_r G^0(T, C^0)$ рассчитывается для веществ с концентрацией 1 моль/л:

$$\Delta_r G^0(T, C^0) = \sum_i \nu_i \mu_i^*(T, C^0). \quad (4.49)$$

Константу равновесия K_C используют при изучении реакций в условиях постоянной температуры и объема. Напомним, что температура и объем являются стандартными переменными для функции Гельмгольца. Поэтому в случае константы равновесия K_C иногда говорят, что величина константы равновесия K_C определяется стандартным изменением функции Гельмгольца в реакции:

$$K_C = \exp[-\Delta_r A^0(T, C^0) / RT], \quad (4.50)$$

если в качестве стандартного состояния выбрано состояние с единичной концентрацией. Это выражение справедливо только в том случае, если реакция происходит **без изменения числа моль**. В общем случае стандартное изменение функции Гельмгольца в реакции не равно изменению функции Гиббса между веществами в стандартных состояниях, что видно из уравнения

$$\Delta_r G^0(T, C^0) = \Delta_r A^0(T, C^0) + \Delta \nu RT. \quad (4.51)$$

В большинстве ситуаций, даже при изучении газофазных реакций при постоянном объеме, удобно использовать константу равновесия K_P , так как общепринятая система стандартных состояний может быть непосредственно применена для расчета значений K_P .

4.5.3. Отображение константы равновесия через число частиц

В некоторых случаях используют константу равновесия K_N , выраженную через полное число частиц N_i молекул i -го вида в системе. Для вывода

уравнения для константы равновесия K_N выразим парциальное давление через число частиц:

$$p_i = N_i RT / (V N_A), \quad (4.52)$$

где N_A — число Авогадро.

Подставляя (4.52) в (4.13), получим

$$K_p = \prod_i [(N_i RT / (p^0 V N_A))]^{\nu_i} = \prod_i N_i^{\nu_i} \cdot \prod_i \left(\frac{RT}{p^0 V N_A} \right)^{\nu_i} = K_N \cdot \left(\frac{RT}{p^0 V N_A} \right)^{\Delta \nu} \quad (4.53)$$

где

$$K_N = \prod_i N_i^{\nu_i}. \quad (4.54)$$

Константа равновесия K_N связана с константой равновесия K_p соотношением

$$K_N = K_p \cdot \left(\frac{RT}{p^0 V N_A} \right)^{-\Delta \nu}. \quad (4.55)$$

С учетом (4.19) и (4.55) величину K_N можно выразить через функцию Гиббса:

$$K_N = \exp\{-[\Delta_r G^0(T, p^0) + \Delta \nu RT \ln[RT / (p^0 V N_A)]]\}. \quad (4.56)$$

Выражая константу равновесия K_p через K_X , K_C и K_N , получаем

$$K_p = K_X \cdot (p / p^0)^{\Delta \nu} = K_C \cdot (C^0 RT / p^0)^{\Delta \nu} = K_N \cdot (RT / p^0 V N_A)^{\Delta \nu}. \quad (4.57)$$

Видно, что если $\Delta \nu = 0$, то

$$K_p = K_X = K_C = K_N. \quad (4.58)$$

Если число частиц в реакции не меняется, то независимо от формы записи константы равновесия равны.

4.5.4. Влияние стехиометрических коэффициентов на константу равновесия

Рассмотрим вопрос о том, что произойдет с константой равновесия K_p реакции

$$\sum_i \nu_i A_i = 0,$$

если все стехиометрические коэффициенты умножить на некоторое постоянное число m . Химическое уравнение будет иметь вид

$$\sum_i m \nu_i A_i = 0.$$

Выражение для соответствующей константы равновесия \tilde{K}_p примет форму

$$\tilde{K}_p = \prod_i p_i^{m \nu_i}. \quad (4.59)$$

Стандартное изменение функции Гиббса:

$$\Delta_r \tilde{G}^0 = \sum_i m \nu_i \mu_i^0(T, p^0) = m \Delta_r G^0. \quad (4.60)$$

Таким образом, умножение стехиометрических коэффициентов реакции на некоторое постоянное число m сводится к возведению в m -ю степень величины константы равновесия. Поэтому можно рассматривать реакцию с любым возможным значением m — это не приводит к ошибкам. Обычно из соображений удобства для стехиометрических коэффициентов выбирают наименьшие целые значения.

4.6. Решение задач по определению равновесного состава

К настоящему времени разработано множество различных пакетов программ для расчета химического равновесия с помощью компьютеров. Алгорит-

мы расчетов в этих пакетах основаны на методах прямой минимизации соответствующей фундаментальной функции всей системы, например G или A . Тем не менее аналитические решения, пригодные для простых ситуаций, сохраняют свое значение.

Обычно встречается два основных типа задач расчета равновесного состава. В задачах первого типа требуется определить равновесный состав, если известно, что при температуре T в объем V внесены вещества в исходных количествах n_{i0} . Результирующее давление в системе является внутренней переменной и определяется установившимся равновесием. Для решения этой задачи сначала находим $\Delta_r G^0$ реакции в соответствии с (4.16) и рассчитываем величину K_p в соответствии с (4.19). Так как объем постоянен, парциальное давление i -го газа пропорционально его количеству:

$$p_i = n_i RT / V = (n_{i0} + \xi \nu_i) RT / V. \quad (4.61)$$

Подставляя (4.61) в (4.13), получаем

$$K_p = \prod_i [(n_{i0} + \xi \nu_i) RT / V]^{\nu_i} = (RT / V)^{\Delta \nu} \cdot \prod_i [(n_{i0} + \xi \nu_i)^{\nu_i}]. \quad (4.62)$$

С помощью (4.62) рассчитывается значение величины ξ , а далее с помощью выражения

$$n_i = n_{i0} + \xi \nu_i \quad (4.63)$$

равновесный состав системы.

Рассмотрим в качестве примера задачу о расчете равновесного состава в реакции диссоциации этана $C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$.

Предположим, что в сосуд объемом V при температуре T внесено n_0 молей этана. Количества отдельных веществ после достижения состояния равновесия выразим через химическую переменную:

$$n(C_2H_6) = n_0 - \xi, \quad n(C_2H_4) = n(H_2) = \xi.$$

Используя (4.62), получаем

$$K_p = (RT/V) \cdot \xi^2 / (n_0 - \xi).$$

Решая это уравнение, находим значение ξ .

Второй тип задач — вещества в начальных количествах n_{i0} внесены в сосуд при температуре T , а общее давление в сосуде в ходе всего процесса остается постоянным и равным p_0 . При решении этой задачи поступаем аналогичным образом. Сначала рассчитываем значение константы равновесия через $\Delta_r G^0$. Парциальное давление компонента в данной ситуации пропорционально его мольной доле:

$$p_i = p_0 n_i / N. \quad (4.64)$$

Величина n_i определяется (4.63), а N — суммарное число молей всех веществ в системе, равное

$$N = \sum_i n_i = \sum_i (n_{i0} + \xi \nu_i) = N_0 + \xi \Delta \nu, \quad (4.65)$$

где

$$N_0 = \sum_i n_{i0} \quad (4.66)$$

— полное число молей в исходном состоянии. Подставляя (4.63) и (4.65) в (4.64), находим

$$p_i = p_0 (n_{i0} + \xi \nu_i) / (N_0 + \xi \Delta \nu). \quad (4.67)$$

Константа равновесия (4.13) с учетом (4.67) имеет вид

$$K_p = \prod_i p_i^{\nu_i} = \prod_i \left(p_0 \frac{n_{i0} + \xi \nu_i}{N_0 + \xi \Delta \nu} \right)^{\nu_i} = \frac{(p_0)^{\Delta \nu}}{(N_0 + \xi \Delta \nu)^{\Delta \nu}} \cdot \prod_i (n_{i0} + \xi \nu_i)^{\nu_i}. \quad (4.68)$$

Решая это уравнение, получаем величину ξ .

Применим данное уравнение для рассмотрения реакции, обсуждавшейся выше — диссоциации этана на этилен и водород $\text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$ в условиях постоянного общего давления ($p = 1$ бар) и $T = 1000$ К. По справочным таблицам находим $K_p = 0,33$. Для K_p получаем

$$K_p = p\xi^2 / (n_0^2 - \xi^2) = 0,33.$$

Отсюда при исходном количестве введенного этана $n_0 = 1$ моль находим ξ равной 0,496. В равновесии количество этана составляет 0,504 моля, а этилена и водорода по 0,496 молей.

Эти примеры показывают, что независимо от условий проведения реакции для расчета равновесного состава газофазной системы всегда можно использовать только константу равновесия K_p . Это удобно, так как **только величина** K_p непосредственно рассчитывается с помощью обычных справочных термодинамических данных.

Если в условии задачи не даны начальные количества компонентов, а указаны только исходные парциальные давления p_{i0} , то всегда можно рассмотреть систему, которая содержит на начальной стадии процесса 1 моль в сумме по всем реагентам. Это позволяет рассчитать и n_{i0} , так как начальные парциальные давления реагентов известны:

$$n_{i0} = p_{i0} / p_0,$$

где

$$p_0 = \sum_i p_{i0}.$$

В задачах, связанных с изучением процессов диссоциации, нередко используют понятие «степень диссоциации». **Степень диссоциации** α представ-

ляет собой отношение числа продиссоциировавших на данной стадии процесса молекул к исходному их числу. Величину α легко связать с ξ . Если начальное количество исходного i -го вещества равно n_{i0} , а конечное равно $n_{i0} + \xi v_i$, то количество продиссоциированного исходного вещества ($v_i < 0$) равно $-\xi v_i$. Следовательно,

$$\alpha = -\xi v_i / n_{i0}. \quad (4.69)$$

Обратная задача — расчет величины K_p по известной величине ξ — также не представляет трудностей. Величину ξ можно определить экспериментально различными способами. Например, если известно, что в условиях постоянного объема начальное давление в системе было p_0 , а конечное p_K , то из уравнений

$$p_0 = N_0 RT / V,$$

$$p_K = (N_0 + \xi \Delta v) RT / V$$

легко найти величину ξ :

$$\xi = (p_K / p_0 - 1) N_0 / \Delta v.$$

Аналогичным образом находим, что в условиях постоянного давления

$$\xi = (V_K / V_0 - 1) N_0 / \Delta v,$$

где V_0 и V_K — начальный и конечный объемы системы соответственно.

Этими формулами для расчета ξ можно пользоваться только тогда, когда $\Delta v \neq 0$. Если $\Delta v = 0$, то для получения информации о величине ξ необходимо использовать другие аналитические методы.

4.7. Единственность равновесного состояния в идеальной смеси

Из рассмотрения задач на определение равновесного состава видно, что их решение сводится к решению алгебраических уравнений с различными степенями искомого параметра ξ . Возникает вопрос о единственности решения задачи по определению равновесного состояния [1, 2]. Рассмотрим сначала идеальную газофазную систему, в которой при постоянной температуре и постоянном объеме протекает единственная химическая реакция (4.10). Будем предполагать, что изменение химической переменной возможно в интервале от 0 до некоторого максимального значения $\xi_{\text{макс}}$ и что равновесное значение $\xi_{\text{равн}}$ находится внутри интервала от 0 до $\xi_{\text{макс}}$. В изучаемой системе равновесие определяется минимумом функции Гельмгольца. Для ответа на вопрос о единственности необходимо проанализировать знак второй производной $\left(\frac{\partial^2 A}{\partial \xi^2}\right)_{T,V}$.

Используя уравнение (3.29), находим

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial \xi^2}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \sum_i v_i \mu_i}{\partial \xi}\right)_{T,V} = RT \sum_i \frac{v_i^2}{n_i} > 0. \quad (4.70)$$

Из последнего выражения следует, что величина $\frac{\partial A}{\partial \xi}$ возрастает во всем диапазоне изменения химической переменной, и, следовательно, она может обратиться в нуль только один раз. Таким образом, единственность равновесного состояния для идеальной системы, находящейся при постоянном объеме и в которой протекает только одна химическая реакция, доказана.

Рассмотрим случай, когда в системе протекает единственная химическая реакция при постоянном давлении. В этом случае равновесие определяется функцией Гиббса. Вторая производная от G имеет вид

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \sum_i v_i \mu_i}{\partial \xi}\right)_{T,p} = (RT/N) \sum_i (N v_i^2 / n_i - v_i \Delta v). \quad (4.71)$$

Для дальнейшего изложения удобно величины N и Δv заменить на суммы $\sum_j n_j$ и $\sum_j v_j$ соответственно:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{T,p} = (RT/N) \sum_{i,j} (v_i^2 n_j / n_i - v_i v_j). \quad (4.72)$$

Выражение (4.72) не изменится, если в нем поменять индексы i и j местами:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{T,p} = (RT/N) \sum_{j,i} (v_j^2 n_i / n_j - v_j v_i). \quad (4.73)$$

Взяв далее полусумму выражений (4.72) и (4.73), получим

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{T,p} &= (RT/2N) \sum_{i,j} (v_i^2 n_j / n_i - v_i v_j + v_j^2 n_i / n_j - v_j v_i) = \\ &= (RT/2N) \sum_{i,j} (v_i \sqrt{n_j / n_i} - v_j \sqrt{n_i / n_j})^2. \end{aligned} \quad (4.74)$$

Таким образом, во всем диапазоне изменения величины ξ справедливо неравенство

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{T,p} > 0. \quad (4.75)$$

Следовательно, с ростом переменной ξ величина $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p}$ может только

возрастать, а значит, производная может обратиться в нуль только один раз. Это и есть единственность равновесного состояния.

4.8. Зависимости констант равновесия от давления и температуры

Продифференцируем логарифм константы равновесия K_p по $1/T$:

$$\frac{\partial \ln K_p}{\partial (1/T)} = \frac{\partial [-\Delta_r G^0(T)/(RT)]}{\partial (1/T)} = -\Delta_r H^0(T)/R. \quad (4.76)$$

В случае константы равновесия K_C аналогичным образом получаем

$$\frac{\partial \ln K_C}{\partial (1/T)} = -\Delta_r U^0(T)/R. \quad (4.77)$$

Полученные уравнения позволяют рассчитывать значения величин $\Delta_r H^0(T)$ и $\Delta_r U^0(T)$ для химической реакции путем исследования химических равновесий. С этой целью сначала при различных температурах экспериментально находят величины K_p или K_C , а затем строят график в координатах $\ln K_p (\ln K_C) \Leftrightarrow 1/T$. Касательная к этой зависимости имеет наклон $\Delta_r H^0(T)$ или $\Delta_r U^0(T)$ соответственно.

Зависимость констант равновесия от температуры нередко представляют и в виде

$$\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} = \frac{\Delta_r H^0(T)}{RT^2}, \quad (4.78)$$

$$\frac{\partial \ln K_C}{\partial T} = \frac{\Delta_r U^0(T)}{RT^2}. \quad (4.79)$$

Уравнение (4.78) называют **изобарой химической реакции** (изобара Вант-Гоффа), а уравнение (4.79) — **изохорой химической реакции** (изохора Вант-Гоффа).

Заметим, что величины $\Delta_r H^0$ или $\Delta_r U^0$ в общем случае зависят от температуры:

$$\frac{\partial \Delta_r H^0(T)}{\partial T} = \Delta_r C_p^0(T), \quad (4.80)$$

$$\frac{\partial \Delta_r U^0(T)}{\partial T} = \Delta_r C_V^0(T). \quad (4.81)$$

Уравнения (4.80) и (4.81) называются **уравнениями Кирхгофа**. Наряду с дифференциальной формой, уравнения Кирхгофа можно представить и в интегральном виде:

$$\Delta_{\text{r}}H^{\circ}(T) = \Delta_{\text{r}}H^{\circ}(T^{\circ}) + \int_{T^{\circ}}^T \Delta_{\text{r}}C_p^{\circ}(T')dT', \quad (4.82)$$

$$\Delta_{\text{r}}U^{\circ}(T) = \Delta_{\text{r}}U^{\circ}(T^{\circ}) + \int_{T^{\circ}}^T \Delta_{\text{r}}C_V^{\circ}(T')dT'. \quad (4.83)$$

Для системы при постоянном давлении

$$\frac{\partial \Delta_{\text{r}}S^{\circ}(T)}{\partial T} = \Delta_{\text{r}}C_p^{\circ}(T)/T \quad (4.84)$$

и

$$\Delta_{\text{r}}S^{\circ}(T) = \Delta_{\text{r}}S^{\circ}(T^{\circ}) + \int_{T^{\circ}}^T \Delta_{\text{r}}C_p^{\circ}(T')/T'dT'. \quad (4.85)$$

Если $\Delta_{\text{r}}H^{\circ}(T)$ не зависит от температуры, то, интегрируя уравнение (4.76), получаем

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_{\text{r}}H^{\circ}}{RT} + \text{const}. \quad (4.86)$$

Если $\Delta_{\text{r}}C_p^{\circ}(T)$ не зависит от температуры, то

$$\Delta_{\text{r}}H^{\circ}(T) = \Delta_{\text{r}}H^{\circ}(T^{\circ}) + \Delta_{\text{r}}C_p^{\circ}(T^{\circ}) \cdot (T - T^{\circ}) \quad (4.87)$$

и

$$\Delta_{\text{r}}S^{\circ}(T) = \Delta_{\text{r}}S^{\circ}(T^{\circ}) + \Delta_{\text{r}}C_p^{\circ}(T^{\circ}) \ln(T/T^{\circ}). \quad (4.88)$$

Рассмотрим зависимость констант равновесия и равновесного состава реагирующей системы от давления. В случае идеальных газов величина K_p не

зависит от давления. Но это не означает, что с изменением общего давления относительный химический состав равновесной смеси не может изменяться. Чтобы проанализировать вопрос о влиянии давления на равновесный состав, рассмотрим константу равновесия K_X :

$$K_X = K_p / p^{\Delta \nu}. \quad (4.89)$$

Константа равновесия K_X зависит от полного давления в отличие от K_p . Если реакция происходит с увеличением числа частиц ($\Delta \nu > 0$), то, как видно из (4.89), константа равновесия K_X уменьшается с ростом общего равновесного давления. То есть при увеличении общего давления равновесие смещается в сторону исходных реагентов. Это находится в согласии с принципом Ле Шателье: на увеличение общего давления система отзывается уменьшением числа частиц в системе. Если $\Delta \nu < 0$, то увеличение общего давления смещает равновесие в сторону образования продуктов.

Зависимость величины константы K_X от давления легко найти из уравнения (4.89). Логарифмируя и дифференцируя это равенство, получаем

$$\left(\frac{\partial \ln K_X}{\partial p} \right)_T = -\Delta \nu / p = -\Delta_r V^* / RT, \quad (4.90)$$

где

$$\Delta_r V^* = \sum_i \nu_i V_i^* = \sum_i \nu_i RT / p = \Delta \nu RT / p \quad (4.91)$$

— стандартное изменение объема в реакции при давлении, равном p .

4.9. Реакции молекул, содержащих изомеры

Химическое равновесие в реакциях с участием изомерных молекул можно описать достаточно простым образом, если изомерные молекулы находятся

в равновесии друг с другом. Предположим, что вещество А содержит совокупность изомеров A_i , находящихся в равновесии



Изомеры A_1, A_2, \dots, A_n присутствуют в количествах n_1, n_2, \dots, n_n соответственно.

Сумма количеств всех изомеров равна

$$n_1 + n_2 + \dots + n_n = N. \quad (4.93)$$

Все изомеры группы А принимают участие в некоторых химических реакциях, например:



Молекулы В и С также состоят из нескольких изомеров. Предполагается, что стехиометрические коэффициенты в уравнении (4.94) одинаковы для всех изомеров внутри одной группы. Можно детально рассмотреть равновесие в реакции (4.94) с учетом термодинамики каждого из изомеров, например

$$\nu_A A_i + \nu_B B_j = \nu_C C_k. \quad (4.95)$$

Условие равновесия выглядит в обычном виде

$$\nu_C \mu(C_k) - \nu_A \mu(A_i) - \nu_B \mu(B_j) = 0. \quad (4.96)$$

Каждую реакцию можно охарактеризовать константой равновесия

$$K_{ijk} = \exp(-\Delta_r G_{ijk}^0 / RT) = \frac{[C_k]^{\nu_C}}{[A_i]^{\nu_A} [B_j]^{\nu_B}}, \quad (4.97)$$

где

$$\Delta_r G_{ijk}^0 = \nu_C \mu^0(C_k) - \nu_A \mu^0(A_i) - \nu_B \mu^0(B_j). \quad (4.98)$$

Количество равновесных реакций будет равно произведению числа изомеров в каждом из веществ А, В и С. Очевидно, что данный путь описания равновесия громоздок и сложен.

Покажем, что равновесие по реакции (4.94) можно рассмотреть, рассматривая только суммы концентраций изомеров для каждой группы молекул. Для этого сначала необходимо рассмотреть равновесие изомерных молекул внутри одной группы.

4.9.1. Равновесие изомеров

Рассмотрим изомерные молекулы группы А. Так как изомеры находятся в равновесии, то химические потенциалы изомеров, например, A_m -го и A_l -го, равны:

$$\mu^0(A_m) + RT \ln[A_m] = \mu^0(A_l) + RT \ln[A_l]. \quad (4.99)$$

Выразим концентрацию l -го изомера через концентрацию m -го изомера:

$$[A_l] = [A_m] \exp\{[\mu^0(A_m) - \mu^0(A_l)] / RT\}. \quad (4.100)$$

Полная концентрация изомеров А выглядит так:

$$[A] = \sum_{l=1}^n [A_l] = [A_m] \cdot \sum_{l=1}^n \exp\{[\mu^0(A_m) - \mu^0(A_l)] / RT\} = [A_m] \exp[\mu^0(A_m) / RT] \cdot F(A), \quad (4.101)$$

где

$$F(A) = \sum_{l=1}^n \exp[-\mu^0(A_l) / RT] \quad (4.102)$$

и

$$[A_m] = [A] \cdot \exp[-\mu^0(A_m) / RT] / F(A). \quad (4.103)$$

Найдем функцию Гиббса $G(A)$ для всех изомеров группы А, используя выражение для $[A_m]$ согласно (4.103):

$$G(A) = \sum_l n_l \mu(A_l) = N \mu(A_m) = N(\mu^0(A_m) + RT \ln[A_m]) = N(-RT \ln F(A) + RT \ln[A]). \quad (4.104)$$

Следовательно, химический потенциал совокупности изомеров группы А равен

$$\mu(A) = G(A) / N = -RT \ln F(A) + RT \ln[A] = \mu^0(A) + RT \ln[A], \quad (4.105)$$

где

$$\mu^0(A) = -RT \ln F(A). \quad (4.106)$$

Из (4.104) следует, что для любого изомера $\mu(A_m)$ в группе А выполняется равенство

$$\mu(A_m) = \mu(A). \quad (4.107)$$

Доля m -го изомера в смеси изомеров группы А составляет

$$X(A_m) = [A_m] / [A] = \exp[-\mu^0(A_m) / RT] / F(A). \quad (4.108)$$

Заметим, что

$$\sum_l X_l \mu^0(A_l) \neq \mu^0(A).$$

4.9.2. Химические реакции с участием изомеров

Перейдем к изучению химических реакций на примере реакции (4.94). Покажем, что химическое равновесие можно записывать для сумм изомеров отдельных веществ. Заменяя в (4.96) $\mu(A_l)$ на $\mu(A)$ в соответствии с (4.107) и т. д., получаем уравнение для описания равновесия в реакции (4.94) с учетом изомерных молекул:

$$\nu_C \mu(C) - \nu_A \mu(A) - \nu_B \mu(B) = 0. \quad (4.109)$$

Из этого уравнения следует выражение для константы равновесия реакции (4.94):

$$K' = \exp(-\Delta_r G^0 / RT) = \frac{[C]^{\nu_C}}{[A]^{\nu_A} [B]^{\nu_B}}. \quad (4.110)$$

Концентрации [A], [B] и [C] представляют собой суммы концентраций изомеров

$$[A] = \sum_i [A_i], \quad [B] = \sum_j [B_j], \quad [C] = \sum_k [C_k]. \quad (4.111)$$

Величина $\Delta_r G^0$ равна

$$\Delta_r G^0 = \nu_C \mu^0(C) - \nu_A \mu^0(A) - \nu_B \mu^0(B) \quad (4.112)$$

и

$$\begin{aligned} \mu^0(C) &= -RT \ln F(C) = -RT \ln \sum_k \exp[-\mu^0(C_k) / RT] \\ \mu^0(A) &= -RT \ln F(A) = -RT \ln \sum_i \exp[-\mu^0(A_i) / RT]. \\ \mu^0(B) &= -RT \ln F(B) = -RT \ln \sum_j \exp[-\mu^0(B_j) / RT] \end{aligned} \quad (4.113)$$

Основной вывод из этого рассмотрения заключается в том, что для реакций веществ, каждое из которых представляет собой совокупность изомеров, константу равновесия можно представить в обычном виде. Уравнения (4.109)–(4.113) описывают термодинамику равновесной реакции (4.94) с участием изомеров.

В общем случае реакции многих веществ, например,

$$\sum_j \nu_j D_j = 0, \quad (4.114)$$

где D_j представляет собой сумму изомеров: $D_j = \sum_k D_{jk}$, термодинамические параметры можно записать так:

$$\Delta_r G^0 = \sum_j \nu_j \mu^0(D_j) \quad (4.115)$$

и

$$\mu^0(D_j) = -RT \ln F(D_j) = -RT \ln \sum_k \exp[-\mu^0(D_{jk})/RT]. \quad (4.116)$$

Константа равновесия K' имеет вид

$$K' = \exp\left\{\sum_j \nu_j \ln \sum_k \exp[-\mu^0(D_{jk})/RT]\right\} \quad (4.117)$$

Термодинамика реакций с участием изомеров будет использована далее при рассмотрении термодинамики биохимических реакций.

4.10. Самостоятельные упражнения

1. Исходя из уравнения

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

показать, что

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i.$$

2. Обсудить вопрос о выборе стандартного состояния в случае константы равновесия K_N .

3. Показать, что выход продуктов максимален, если исходная смесь имеет стехиометрический состав.

4. Найти, как влияет на состав продуктов инертный газ. Исходная смесь имеет стехиометрический состав.

5. Найти, как меняется равновесное значение химической переменной при малом изменении общего давления. С этой целью получить выражение для $\frac{\partial n_{i,\text{равн}}}{\partial p}$, где $n_{i,\text{равн}}$ — равновесное содержание i -го компонента в смеси, p — общее давление.

6. Найти, как меняется равновесное значение химической переменной при малом изменении температуры.

7. Найти, как меняется значение химической переменной при малом изменении количества i -го компонента.

8. Предположим, что стандартными состояниями для газообразных веществ, участвующих в реакции $\sum_i \nu_i A_i = 0$, выбраны состояния с различными давлениями p_i для каждого реагента. Вывести уравнение для K_p .

9. В системе реагирующих газов равновесие устанавливается очень быстро. Найти C_p для такой равновесной смеси.

10. Вещество АВ способно диссоциировать в газовой фазе по уравнению $AB = A + B$. Вещество АВ в количестве n_0 молей при температуре T помещено в объем V_0 . Равновесие устанавливается быстро. Какую работу следует затратить, чтобы изотермически сжать систему с установившимся равновесием от объема V_0 до объема V ?

Литература

1. Зельдович, Я. Доказательство единственности решения уравнений закона действующих масс // Журн. физ. химии. — 1938. — Т. 11. — № 5. — С. 635–637.
2. Пригожин, И. Химическая термодинамика / И. Пригожин, Р. Дефэй. — Новосибирск : Наука, Сибирское отделение, 1956. — С. 509.

РАВНОВЕСИЕ В ИДЕАЛЬНЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ СО МНОГИМИ РЕАКЦИЯМИ

5.1. Линейно независимые реакции

Предположим, что система содержит K веществ, которые находятся в химическом равновесии. Возникает вопрос о минимальном числе химических реакций, с помощью которых можно описать химические превращения в системе. Ясно, что эти химические реакции должны быть линейно независимыми. Совокупность минимально возможного числа химических реакций, линейная комбинация которых позволяет записать любую химическую реакцию в системе, будем называть линейно независимым набором.

Уравнения химических реакций, протекающих в системах со многими веществами, в общем случае можно записать так:

$$\sum_i \nu_{ij} A_i = 0,$$

где индекс i нумерует вещества в системе, индекс j — линейно независимые реакции: $i = 1, 2, 3, \dots, K$; $j = 1, 2, 3, \dots, R$. Понятно, что задача о числе линейно независимых реакций эквивалентна задаче о числе линейно независимых наборов коэффициентов ν_i : число линейно независимых наборов равно числу R линейно независимых реакций. Эти наборы можно найти из принципа сохранения количеств (баланса) каждого химического элемента. В общем случае каждое из веществ системы может содержать N атомов химических элементов в различных количествах. Поэтому химическую брутто-формулу каждого соединения представим в виде

$$A_i = \{n_{i1}, n_{i2}, \dots, n_{ik}, \dots, n_{iN}\},$$

где n_{ik} — число атомов k -го элемента в формуле i -го вещества. Например, H_2SO_4 в такой записи будет выглядеть как $\{2, 1, 4\}$, где первая цифра говорит о числе атомов водорода, вторая — серы, третья — кислорода. Таким образом, любое вещество можно представить в виде матричного произведения. Например:

$$|\text{H}_2\text{SO}_4| = |2 \ 1 \ 4| \cdot \begin{vmatrix} \text{H} \\ \text{S} \\ \text{O} \end{vmatrix}.$$

Если в системе присутствует несколько веществ A_1, A_2, \dots, A_K , то их также можно формально описать с помощью матричного уравнения:

$$\begin{vmatrix} A_1 \\ A_2 \\ \dots \\ A_K \end{vmatrix} = |n_{im}| \cdot \begin{vmatrix} E_1 \\ E_2 \\ \dots \\ E_N \end{vmatrix},$$

где $|n_{im}|$ — атомная матрица системы, E_1, E_2, \dots, E_N — химические элементы, при этом $i=1, \dots, K$; $m=1, \dots, N$.

Так как количество атомов любого элемента в химической реакции сохраняется, то можно написать N уравнений сохранения (баланса) для любой j -й реакции из независимого набора:

$$\sum_{i=1}^K \nu_{ij} \cdot n_{im} = 0, \quad m = 1, 2, \dots, N, \quad (5.1)$$

где определению подлежат стехиометрические коэффициенты ν_{ij} . Таким образом, задача свелась к стандартной задаче линейной алгебры — отысканию решений линейной системы уравнений. Для этого прежде всего необходимо проанализировать матрицу атомных коэффициентов $|n_{im}|$. Если ее ранг равен r , то число линейно независимых решений и, следовательно, число линейно независимых химических уравнений равно

$$R = K - r \quad (5.2)$$

(напомним, что под рангом матрицы понимается размерность максимального детерминанта, построенного из строк и столбцов матрицы).

Рассмотрим, например, систему, содержащую C_6H_6 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 и H_2 . В этом случае $K=5$ и $N=2$. Матричное представление веществ, участвующих в реакции, матрица атомных коэффициентов и матричное уравнение имеют вид

$$\begin{vmatrix} C_6H_6 \\ C_2H_6 \\ C_2H_4 \\ C_2H_2 \\ H_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 6 & 6 \\ 2 & 6 \\ 2 & 4 \\ 2 & 2 \\ 0 & 2 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} C \\ H \end{vmatrix}.$$

Видно, что ранг матрицы равен 2. Следовательно, число линейно независимых уравнений равно 3. Химическое уравнение для j -й линейно независимой реакции записывается следующим образом:

$$\nu_{1j} C_6H_6 + \nu_{2j} C_2H_6 + \nu_{3j} C_2H_4 + \nu_{4j} C_2H_2 + \nu_{5j} H_2 = 0.$$

Коэффициенты ν_{ij} находим из матричного равенства

$$(\nu_{1j} \nu_{2j} \nu_{3j} \nu_{4j} \nu_{5j}) \cdot \begin{vmatrix} 6 & 6 \\ 2 & 6 \\ 2 & 4 \\ 2 & 2 \\ 0 & 2 \end{vmatrix} = 0$$

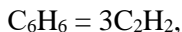
или

$$\begin{aligned} 6\nu_{1j} + 2\nu_{2j} + 2\nu_{3j} + 2\nu_{4j} &= 0, \\ 6\nu_{1j} + 6\nu_{2j} + 4\nu_{3j} + 2\nu_{4j} + 2\nu_{5j} &= 0. \end{aligned}$$

Решая эту систему уравнений и выбирая наименьшие целочисленные значения коэффициентов ν_{ij} , получаем

$$\begin{vmatrix} \nu_1 \\ \nu_2 \\ \nu_3 \\ \nu_4 \\ \nu_5 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ -3 \\ 0 \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ -1 \\ -2 \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ -1 \\ -1 \end{vmatrix}.$$

Соответствующие химические уравнения выглядят так:



Нами были выбраны наименьшие целочисленные значения для коэффициентов ν_{ij} , так как в этом случае они наиболее удобны в использовании. Но, в принципе, можно было написать любые по величине целочисленные или дробные значения, удовлетворяющие алгебраическим уравнениям.

Если к этим трем уравнениям дописать любую другую реакцию, которая может протекать в этой системе, то она уже будет линейно зависимой.

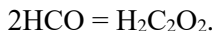
В рассмотренном примере число линейно независимых реакций оказалось равным разности числа веществ и химических элементов. Справедливость этого правила довольно ограничена: если группа атомов, включающая в себя несколько атомов различных элементов, ведет себя в химической реакции как единое целое, то указанное правило может привести к неверному результату. Например, рассмотрим систему, состоящую из радикала HCO и глиоксаля $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2$. В этом случае $K=2$, $N=3$, и если формально рассчитать величину $K-N$, то получится абсурдный результат относительно числа линейно независимых уравнений. Применение же атомной матрицы дает правильный результат. Действительно, уравнение в матричной форме выглядит так:

$$\begin{vmatrix} \text{HCO} \\ \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 111 \\ 222 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \text{H} \\ \text{C} \\ \text{O} \end{vmatrix}.$$

Ранг этой матрицы равен 1. Для числа линейно независимых уравнений получаем очевидный результат:

$$R = K - r = 2 - 1 = 1.$$

Соответствующее химическое уравнение имеет вид



Если в последнем примере группу НСО рассматривать как некий химический «элемент», который присутствует в соединениях не изменяясь, то опять можно воспользоваться простым правилом для нахождения числа линейно независимых уравнений: $R = K - N$. Так можно поступать и в других случаях.

Необходимо отметить, что если в системе присутствует несколько изомеров, то в атомной матрице появляется соответствующее число одинаковых строчек. Процедура нахождения линейно независимых реакций сохраняется неизменной.

5.2. Химическое равновесие в системе со многими реакциями

Рассмотрим систему, в которой протекает R линейно независимых реакций:

$$\sum_i \nu_{ij} A_i = 0, \quad i = 1, 2, \dots, K, \quad j = 1, 2, \dots, R,$$

где i — номер вещества, j — номер реакции. Глубину протекания каждой реакции будем характеризовать своей величиной химической переменной ξ_j . Для термодинамического описания обратимся к функции Гиббса для всей системы, которая не обязательно находится в равновесии. Тогда для dG можно записать

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{j=1}^R \left(\frac{\partial G}{\partial \xi_j} \right)_{T,p} d\xi_j. \quad (5.3)$$

В то же время в рассматриваемой многокомпонентной системе с переменным числом частиц изменение функции Гиббса можно записать в виде

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (5.4)$$

Используя (2.9),

$$dn_i = \sum_j \nu_{ij} d\xi_j, \quad (5.5)$$

находим

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_j \sum_i \nu_{ij} \mu_i d\xi_j. \quad (5.6)$$

Сравнивая (5.6) и (5.3) и учитывая независимость химических переменных, получаем

$$\frac{\partial G}{\partial \xi_j} = \sum_i \nu_{ij} \mu_i. \quad (5.7)$$

Допустим далее, что реакция достигает равновесного состояния при постоянных значениях параметров T и p . В равновесии величина функции Гиббса достигает минимального значения, а производные от функции Гиббса по химическим переменным обращаются в нуль:

$$\frac{\partial G}{\partial \xi_j} = 0, \quad j = 1, 2, \dots, R. \quad (5.8)$$

Сопоставляя уравнения (5.7) и (5.8), получаем условия, описывающие химическое равновесие в сложной многокомпонентной системе с несколькими линейно независимыми реакциями:

$$\sum_i \nu_{ij} \mu_i = 0, \quad j = 1, 2, \dots, R. \quad (5.9)$$

Равенства (5.9) можно интерпретировать так: **в равновесной системе каждая из линейно независимых химических реакций находится в равновесии.** Это является проявлением принципа детального равновесия. Принцип детального равновесия гласит, что **в равновесной системе все возможные процессы находятся в равновесии.**

Следует отметить, что в равновесной системе в силу соотношений (5.9) не все компоненты системы являются независимыми. Под **независимыми компонентами** понимают совокупность наименьшего числа веществ, присутствия которых необходимо и достаточно для образования всех возможных веществ и фаз. В отсутствие в системе химических реакций каждое вещество является независимым. Условия (5.9) накладывают R связей на систему, и поэтому число независимых веществ ($K_{\text{нез}}$) меньше полного числа компонентов на величину R :

$$K_{\text{нез}} = K - R. \quad (5.10)$$

Учитывая соотношение (5.2), находим, что число независимых веществ равно рангу атомной матрицы:

$$K_{\text{нез}} = r. \quad (5.11)$$

Выбор независимых веществ не является строго однозначным, но и не является полностью произвольным: атомная матрица независимых веществ должна иметь квадратную форму с размерностью $r \times r$, и ее детерминант должен быть отличен от нуля.

В рассмотренном выше примере системы, состоящей из C_6H_6 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 и H_2 , в качестве независимых веществ можно выбрать любой набор из двух веществ, атомная матрица которых будет иметь детерминант, отличный от нуля. Например, C_6H_6 и C_2H_6 . Единственный набор, не отвечающий условию о независимости, состоит из C_6H_6 и C_2H_2 .

5.3. Система уравнений, описывающих равновесие в системе с несколькими линейно независимыми реакциями

Рассмотрим систему с R линейно независимыми реакциями. Для каждой из химических реакций можно найти величину стандартного изменения функции Гиббса в реакции $\Delta_r G_j^0$ и соответствующее значение K_{pj} .

Проанализируем сначала ситуацию при постоянном объеме. Парциальное давление каждого из веществ

$$p_i = (RT/V)n_i = (RT/V) \left(n_{i0} + \sum_j \nu_{ij} \xi_j \right), \quad (5.12)$$

где ξ_j — глубина протекания j -й реакции. Для расчета величин ξ_j получаем систему из R нелинейных уравнений:

$$K_{pj} = \prod_i p_i^{\nu_{ij}} = (RT/V)^{\Delta \nu_j} \prod_i (n_{i0} + \sum_j \nu_{ij} \xi_j)^{\nu_{ij}}, \quad (5.13)$$

где $\Delta \nu_j$ — сумма стехиометрических коэффициентов в j -й реакции:

$$\Delta \nu_j = \sum_i \nu_{ij}. \quad (5.14)$$

Если реакция проводится при постоянном давлении p , то

$$p_i = p n_i / N = p \frac{n_{i0} + \sum_j \nu_{ij} \xi_j}{\sum_i (n_{i0} + \sum_j \nu_{ij} \xi_j)} = p \frac{n_{i0} + \sum_j \nu_{ij} \xi_j}{N_0 + \sum_j \Delta \nu_j \xi_j} \quad (5.15)$$

и

$$K_{pj} = \prod_i p_i^{\nu_{ij}} = \prod_i \left[p \frac{n_{i0} + \sum_j \nu_{ij} \xi_j}{N_0 + \sum_j \Delta \nu_j \xi_j} \right]^{\nu_{ij}} = \frac{p^{\Delta \nu_j}}{(N_0 + \sum_j \Delta \nu_j \xi_j)^{\Delta \nu_j}} \prod_i \left(n_{i0} + \sum_j \nu_{ij} \xi_j \right)^{\nu_{ij}}, \quad (5.16)$$

где

$$N_0 = \sum_i n_{i0}. \quad (5.17)$$

Эту систему уравнений можно использовать для расчета величин ξ_j .

Рассмотрим пример сложной системы, реагирующей при постоянном объеме. В таблице приведена информация о химических реакциях в многокомпонентной системе, содержащей C_6H_6 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 и H_2 .

N	Реакция	K_{pj}	ξ_j	$\Delta \nu_j$
1	$C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$	K_{p1}	ξ_1	1
2	$C_2H_6 = C_2H_2 + 2H_2$	K_{p2}	ξ_2	2
3	$C_6H_6 = 3C_2H_2$	K_{p3}	ξ_3	2

Пусть начальные количества реагентов равны: $n_0(C_2H_6) = n_0$, $n_0(C_6H_6) = m_0$, $n_0(C_2H_2) = n_0(C_2H_4) = n_0(H_2) = 0$. Система уравнений, описывающих равновесие, имеет вид

$$K_{p1} = (RT/V) \frac{\xi_1(\xi_1 + 2\xi_2)}{n_0 - \xi_1 - \xi_2},$$

$$K_{p2} = (RT/V)^2 \frac{(\xi_2 + 3\xi_3)(\xi_1 + 2\xi_2)^2}{n_0 - \xi_1 - \xi_2},$$

$$K_{p3} = (RT/V)^2 \frac{(\xi_2 + 3\xi_3)^3}{m_0 - \xi_3}.$$

Решая численно эту систему нелинейных алгебраических уравнений, можно найти значения равновесных параметров ξ_j .

Равновесный состав системы можно находить численным методом и минимизируя функцию Гиббса (или Гельмгольца) всей системы. Нередко процедура минимизации является предпочтительной по сравнению с решением сложных систем алгебраических уравнений, и поэтому именно эта процедура лежит в основе большинства численных алгоритмов расчета термодинамических равновесий.

5.4. О единственности равновесного состояния в идеальной газовой системе со многими реакциями

Рассмотрим систему с постоянным объемом. В равновесном состоянии функция Гельмгольца достигает минимума. Для определения равновесного состояния найдем производные $\left(\frac{\partial A}{\partial \xi_j}\right)_{T,V}$ по аналогии с разделом (4.7).

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \xi_j}\right)_{T,V} = \sum_i \nu_{ij} \mu_i = \sum_i \nu_{ij} \mu_i^0 + RT \sum_i \nu_{ij} \ln n_i + \Delta \nu_j RT \ln \left(\frac{RT}{V}\right), \quad j = 1, 2, \dots, R. \quad (5.18)$$

Приравнявая последние выражения к нулю, получаем R уравнений, которые позволяют рассчитать значения координат $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_R$ в положении равновесия. Для решения вопроса о единственности равновесного состояния, рассмотрим вторые производные от $\frac{\partial A}{\partial \xi_j}$ по некоторой химической переменной ξ_l :

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial \xi_l \partial \xi_j}\right)_{T,V} = RT \sum_i \frac{\nu_{ij} \nu_{il}}{n_i}. \quad (5.19)$$

При любом наборе значений координат (z_l, z_j) переменных (ξ_l, ξ_j) квадратичная форма

$$\begin{aligned} \sum_l \sum_j \left(\frac{\partial^2 A}{\partial \xi_l \partial \xi_j}\right)_{T,V} z_l z_j &= RT \sum_i \sum_l \sum_j \frac{\nu_{il} \nu_{ij}}{n_i} z_l z_j = RT \sum_i \frac{1}{n_i} \left(\sum_l \nu_{il} z_l\right) \cdot \left(\sum_j \nu_{ij} z_j\right) \\ &= RT \sum_i \frac{1}{n_i} \left(\sum_j \nu_{ij} z_j\right)^2 > 0 \end{aligned} \quad (5.20)$$

является положительно определенной. Таким образом, в системе реагирующих идеальных газов в условиях постоянного объема равновесное состояние единственно.

Теперь перейдем к рассмотрению реакционной системы, давление в которой постоянно и равно p . Сначала находим первую производную функции Гиббса системы по химической переменной j -й реакции с учетом (5.15):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi_j}\right)_{T,p} = \sum_i \nu_{ij} \mu_i = \sum_i \nu_{ij} \mu_i^0 + RT \sum_i \nu_{ij} \ln n_i + \Delta \nu_j RT \ln p - \Delta \nu_j RT \ln N. \quad (5.21)$$

Найдем далее вторые производные:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi_l \partial \xi_j}\right)_{T,p} = \sum_i \nu_{ij} \frac{\partial \mu_i}{\partial \xi_l} = RT \left\{ \sum_i \frac{\nu_{ij} \nu_{il}}{n_i} - \frac{\sum_i \nu_{ij} \sum_k \nu_{kl}}{\sum_k n_k} \right\}. \quad (5.22)$$

Проводя с (5.22) операции, аналогичные тем, которые были выполнены при анализе системы с одной реакцией, получаем

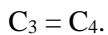
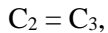
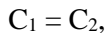
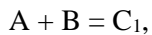
$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi_l \partial \xi_j}\right)_{T,p} = \frac{RT}{N} \left(\sum_{i,k} \frac{\nu_{ij} \nu_{il} n_k}{n_i} - \sum_{i,k} \nu_{ij} \nu_{kl} \right) = \frac{RT}{2N} \left(\sqrt{\sum_{i,k} \frac{\nu_{ij} \nu_{il} n_k}{n_i}} - \sqrt{\sum_{i,k} \frac{\nu_{kj} \nu_{kl} n_i}{n_k}} \right)^2. \quad (5.23)$$

Отсюда следует, что квадратичная форма $\sum_{l,j} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi_l \partial \xi_j}\right)_{T,p} z_l z_j$ при различных значениях (z_l, z_j) переменных (ξ_l, ξ_j) будет положительно определенной. Следовательно, равновесное состояние единственно.

5.5. Самостоятельные упражнения

1. Для газофазной системы, состоящей из C_2H_6 , O_2 , H_2O , CO_2 , C_2H_5OH , записать уравнения, определяющие равновесное состояние.
2. Чему равна полезная работа обратимого процесса в системе, в которой протекает несколько химических реакций одновременно?
3. Для системы, параметры которой приведены в таблице, указать три возможных набора независимых веществ.

4. В газовой фазе в равновесии находятся реакции



Указать независимые вещества. Можно ли взять в качестве независимых веществ C_1 и C_4 ?

5. Для системы, состоящей из K веществ, найти максимальное и минимальное возможное число независимых реакций.

Литература

1. Зельдович, Я. Доказательство единственности решения уравнений закона действующих масс // Журн. физ. химии. — 1938. — Т. 11. — № 5. — С. 635–637.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМАХ С НЕИДЕАЛЬНЫМИ ГАЗАМИ

Идеальные газы состоят из атомов или молекул, которые, по определению, не взаимодействуют между собой и способны обмениваться энергией и импульсом только при соударениях друг с другом. В отличие от идеальных газов, молекулы реальных газов способны взаимодействовать между собой, вследствие чего реальные газы всегда неидеальны. На достаточно больших расстояниях, по сравнению с молекулярными размерами между молекулами неидеальных газов, действуют силы притяжения, а на малых — силы отталкивания. Эти межмолекулярные взаимодействия называются взаимодействиями Ван-дер-Ваальса. Благодаря им неидеальные газы могут изменять свое фазовое состояние, например сжижаться или переходить в твердое состояние при понижении температуры. Межмолекулярные взаимодействия оказывают влияние на химический процесс и на равновесные состояния. Точный учет межмолекулярных взаимодействий очень труден. Поэтому в химической термодинамике разработан формализованный подход к описанию химических процессов с реальными газами, который может быть применен к любым газам с любым характером взаимодействий. Описание этого подхода дается в следующих разделах этой главы.

6.1. Уравнения состояния реальных газов

Знание уравнения состояния реального газа и уравнения состояния газовой смеси позволяет получить очень важную информацию о термодинамических параметрах системы. Свойства большинства реальных газов достаточно хорошо описываются уравнением состояния идеального газа только при низких давлениях:

$$pV = nRT. \quad (6.1)$$

При высоких давлениях это уравнение непригодно. Уравнения, которые описывали бы состояние реальных газов во всем диапазоне изменения параметров, в общем случае не известны. Тем не менее существует ряд аналитических выражений, которые можно применять к неидеальным газам и которые вполне применимы для практического использования [1]. Рассмотрим некоторые из них.

Уравнение Ван-дер-Ваальса (для одного моля газа)

$$(p + a/V^2)(V - b) = RT \quad (6.2)$$

довольно часто применяют для описания состояния газа и жидкости. Значения параметров a и b для некоторых газов приведены в таблице 6.1.

Таблица 6.1. Значения параметров уравнения Ван-дер-Ваальса

№	Вещество	a , л ² ·бар/моль ²	b , л/бар	№	Вещество	a , л ² ·бар/моль ²	b , л/бар
1	Аргон	1,345	0,03219	4	Метан	2,253	0,04278
2	Бензол	18	0,1154	5	Диоксид	3,92	0,04267
3	Вода	5,464	0,03049		углерода		

Гораздо лучше свойства реальных газов в широком диапазоне параметров описывает **уравнение Битти — Бриджмена**. Для одного моля газа оно записывается выражением

$$pV^2 = RT[V + B_0(1 - b/V)][1 - C/(VT^3)] - A_0(1 - a/V). \quad (6.3)$$

Значения параметров для ряда газов приведены в таблице 6.2.

Таблица 6.2. Значения параметров уравнения Битти — Бриджмена

№	Вещество	A_0 , л	$a \cdot 10^3$, л/л	$B_0 \cdot 10^3$, л	$b \cdot 10^3$, л/л	$C \cdot 10^{-4}$, 1/(л·К ³)
1	Аргон	1,2907	23,28	39,31	0,0	5,99
2	Азот	1,3445	26,17	50,46	-6,91	4,20
3	Кислород	1,4911	25,62	46,24	4,208	4,80
4	Метан	2,2769	18,55	55,87	-15,87	12,83

Очень простым, хотя и не очень точным при высоких давлениях, является **уравнение Бергло:**

$$pV = RT \left[1 + \frac{9pT_{кр}}{128p_{кр}T} (1 - 6T_{кр}^2/T^2) \right], \quad (6.4)$$

где $p_{кр}$ и $T_{кр}$ — критические параметры газа (см. раздел 11.8). Значения критических параметров для ряда веществ приведены в таблице 6.3.

Таблица 6.3. Значения критических параметров для некоторых веществ

Вещество	$T_{кр}, \text{ К}$	$p_{кр}, \text{ бар}$	$V_{кр} \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{моль}$
Гелий	5,19	2,27	57
Водород	32,97	12,93	65
Кислород	154,59	50,43	73
Метан	190,56	45,99	98,6
Диоксид углерода	304,13	74,75	94
Этан	305,32	48,72	145,5
Аммиак	405,5	113,5	72
Вода	647,30	224,13	8

В настоящее время часто предпочитают описывать свойства реальных газов с помощью **вириальных коэффициентов** B, C, \dots в виде

$$pV = RT(1 + B/V + C/V^2 + D/V^3 + \dots).$$

Коэффициенты B, C, \dots зависят от температуры. Например, полагают, что

$$B(T) = b_1 + b_2/T + b_3/T^2 + b_4/T^3 + b_5/T^4.$$

Величина коэффициента $B(T)$ отрицательна при низких температурах и положительна при высоких. Температуру, при которой

$$B(T) = 0,$$

называют температурой Бойля.

Экспериментальные данные нередко изображают, пользуясь методом соответственных состояний. В этом методе давление, объем и температуру выражают в относительных единицах значений, характерных для критической точки.

Необходимо отметить, что в этих координатах уравнение состояния газа Ван-дер-Ваальса имеет форму, не зависящую от конкретных значений параметров a и b . Действительно, в критической точке выполняются следующие соотношения:

$$p_{\text{кр}} = \frac{RT_{\text{кр}}}{V_{\text{кр}} - b} - \frac{a}{V_{\text{кр}}^2},$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{\text{кр}} = -\frac{RT_{\text{кр}}}{(V_{\text{кр}} - b)^2} + \frac{2a}{V_{\text{кр}}^3} = 0,$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_{\text{кр}} = 2\frac{RT_{\text{кр}}}{(V_{\text{кр}} - b)^3} - \frac{6a}{V_{\text{кр}}^4} = 0.$$

Отсюда

$$V_{\text{кр}} = 3b, \quad p_{\text{кр}} = a/27b^2, \quad T_{\text{кр}} = 8a/27Rb \quad (6.5)$$

и

$$b = V_{\text{кр}}/3, \quad a = (9/8)RT_{\text{кр}}V_{\text{кр}} = 3p_{\text{кр}}V_{\text{кр}}^2. \quad (6.6)$$

Подставляя соотношения (6.6) в уравнение Ван-дер-Ваальса и переходя к новым переменным

$$\pi = p/p_{\text{кр}}, \quad \tau = T/T_{\text{кр}}, \quad \delta = V/V_{\text{кр}}, \quad (6.7)$$

получаем

$$\pi \frac{p_{\text{кр}}V_{\text{кр}}}{RT_{\text{кр}}} = \frac{\tau}{\delta - 1/3} - \frac{9}{8\delta^2}. \quad (6.8)$$

Переменные π , τ и δ называют **соответственными**, или **приведенными**. В критической точке значения всех этих переменных равны единице. Поэтому очевидно, что

$$p_{\text{кр}} V_{\text{кр}} / RT_{\text{кр}} = 3/8. \quad (6.9)$$

Следовательно, уравнение (6.8) с учетом (6.9) будет иметь вид

$$\pi = \frac{8}{3} \frac{\tau}{\delta - 1/3} - 3/\delta^2, \quad (6.10)$$

в котором конкретные параметры a и b не содержатся. Поэтому все газы должны описываться в соответственных координатах одним и тем же уравнением.

Эксперимент не подтверждает справедливость уравнения (6.10) в широком интервале соответственных параметров. Тем не менее большинство газов в соответственных координатах демонстрируют почти одинаковые зависимости. Некоторые отличия существуют для водорода, гелия и неона, для которых вместо истинных значений π и τ в уравнении (6.10) необходимо использовать эффективные, равные

$$\pi^* = p / (p_{\text{кр}} + 8), \quad \tau^* = T / (T_{\text{кр}} + 8),$$

где давление выражено в барах, температура — в градусах Кельвина.

Для описания свойств реального газа иногда применяют численное представление. Для этого используют такие величины:

а) изобарный коэффициент сжатия:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p,$$

б) изотермический коэффициент сжатия:

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T,$$

в) **изохорический коэффициент давления:**

$$\gamma = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V.$$

Довольно часто экспериментальные данные анализируют путем исследования зависимости **сжимаемости**

$$Z = pV / RT$$

от величины p при различных значениях параметра τ :

$$Z = Z(\pi, \tau).$$

Различные уравнения состояния реальных газов можно найти в [1–4].

6.2. Летучесть

Рассмотрим химические равновесия в системе, состоящей из неидеальных газов. Рассмотрим сначала систему с одним неидеальным газом. При изотермическом процессе изменение величины G в зависимости от давления неидеального газа описывается уравнением

$$\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} \bar{V} dp. \quad (6.11)$$

Здесь и далее черта над символом означает, что рассматриваемая величина относится к одному молю.

Если газ неидеален, то результат интегрирования будет отличаться от величины $RT \ln(p_2 / p_1)$ для идеального газа (см. (4.6)). Для вычисления интеграла в уравнении (6.11) следует знать зависимость \bar{V} от давления. Эту зависимость удобно аппроксимировать какой-либо функцией, достаточно точно описывающей поведение газа в интервале давлений от p_1 до p_2 . Однако для разных газов эти функции могут довольно сильно отличаться, и поэтому результат

интегрирования также будет принимать самый разнообразный вид. Следовательно, единую для всех газов математическую форму представления функции Гиббса найти не удастся.

Во избежание этого разнообразия было предложено считать, что результат вычисления интеграла в (6.11) для неидеального газа имеет такую же математическую форму, как и в случае идеального газа, но только вместо давления следует употреблять параметр состояния **летучесть**, или **фугитивность** (f):

$$\int_{p_1}^{p_2} \bar{V} dp = RT \ln(f_2 / f_1). \quad (6.12)$$

Размерность летучести совпадает с размерностью давления. Каждому значению давления газа можно сопоставить значение летучести:

$$f = \gamma p, \quad (6.13)$$

где γ — коэффициент летучести. Коэффициент летучести является функцией от T и p . При высоких давлениях или низких температурах значения летучести и давления могут значительно отличаться (табл. 6.4). Видно, что в зависимости от условий летучесть может быть больше и меньше реального давления.

Таблица 6.4. Зависимости летучестей углекислого газа (60°C) и водорода (–75°C) от давления

p , бар	25	50	100	200	300
$f(\text{CO}_2)$, бар	23,2	42,8	70,4	91	112
$f(\text{H}_2)$, бар	25,4		107,3	232,5	380

Для расчета f воспользуемся следующим соображением: при уменьшении давления реального газа его свойства все более приближаются к свойствам идеального газа. Поэтому можно считать, что

$$f|_{p \rightarrow 0} \rightarrow p,$$

и поэтому при некотором очень малом давлении p^* можно принять

$$f = f^* = p^*.$$

Рассмотрим изотермический переход газа из идеального состояния (оно изображено точкой 1 на рис. 6.1) в реальное состояние (точка 3) при одном и том же давлении p .

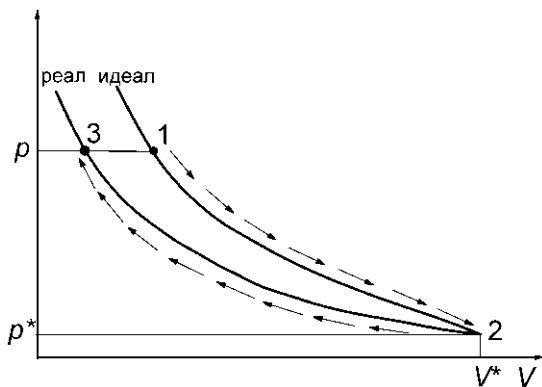


Рис. 6.1. Переход от состояния идеального газа — точка 1, к состоянию реального газа — точка 3

Сущность такого перехода заключается в равновесном включении внутримолекулярных взаимодействий. Для его проведения сначала расширим идеальный газ до давления p^* по изотерме идеального газа (путь $1 \rightarrow 2$, рис. 6.1), а затем сожмем до давления p , но по изотерме реального газа (путь $2 \rightarrow 3$, рис. 6.1). Изменение ΔG в этом процессе запишем так:

$$\Delta G(\text{ид} \rightarrow \text{р}) = G - G_{\text{ид}}. \quad (6.14)$$

Для вычисления G и $G_{\text{ид}}$ — функций Гиббса реального и идеального газов в качестве точки отсчета можно воспользоваться состоянием, обозначенным на рисунке 6.1 точкой 2, в котором $f = p^*$ и свойства реального и идеального газов тождественны. Функцию Гиббса этого состояния примем за нуль отсчета. Тогда

$$G = \int_{p^*}^p \bar{V} dp, \quad G_{\text{ид}} = \int_{p^*}^p \bar{V}_{\text{ид}} dp, \quad (6.15)$$

где \bar{V} и $\bar{V}_{\text{ид}}$ — молярные объемы реального и идеального газов соответственно. Отсюда для $\Delta G(\text{ид} \rightarrow p)$ получаем

$$\Delta G(\text{ид} \rightarrow p) = \int_{p^*}^p (\bar{V} - \bar{V}_{\text{ид}}) dp = - \int_{p^*}^p [(RT/p) - \bar{V}] dp, \quad (6.16)$$

где произведена замена $\bar{V}_{\text{ид}}$ на RT/p .

В то же время, используя определение (6.12) для f , легко вычислить интеграл в (6.16):

$$\Delta G(\text{ид} \rightarrow p) = RT \ln(f / f^*) - RT \ln(p / p^*). \quad (6.17)$$

Учитывая, что $f^* = p^*$, получаем

$$\Delta G(\text{ид} \rightarrow p) = G - G_{\text{ид}} = RT \ln(f / p) = RT \ln \gamma. \quad (6.18)$$

Выражение (6.18) позволяет уяснить смысл коэффициента летучести: его величина прямо связана с величиной изменения G в обратимом процессе перехода системы из идеального состояния в реальное при постоянных значениях T и p .

Величина $RT \ln \gamma$ численно равна величине полезной работы, которую можно было бы получить в этих условиях в результате перехода газа из реального состояния в идеальное при T и $p = \text{const}$.

Сравнивая выражения (6.18) и (6.16) и полагая значение p^* равным нулю, находим

$$RT \ln(f / p) = RT \ln \gamma = - \int_0^p \alpha dp, \quad (6.19)$$

где через α обозначена величина

$$\alpha = RT / p - \bar{V}. \quad (6.20)$$

Таким образом,

$$RT \ln f = RT \ln p - \int_0^p \alpha dp. \quad (6.21)$$

Заметим, что, используя (6.18), можно легко рассчитать изменение различных термодинамических параметров в процессе перехода от гипотетического идеального газа к реальному газу при условии постоянства температур и давления (состояния 1 и 3 на рис. 6.1). Учитывая, что G — характеристическая функция, получаем

$$\begin{aligned}
 G - G_{\text{ид}} &= RT \ln \gamma, \\
 S - S_{\text{ид}} &= -R \left[\ln \gamma + T \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial T} \right)_p \right], \\
 A - A_{\text{ид}} &= RT \left[\ln \gamma - p \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial p} \right)_T \right], \\
 H - H_{\text{ид}} &= -RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial T} \right)_p, \\
 U - U_{\text{ид}} &= -RT \left[p \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial p} \right)_T + T \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial T} \right)_p \right], \\
 V - V_{\text{ид}} &= RT \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial p} \right)_T, \\
 C_p - C_{p,\text{ид}} &= -RT \left[2 \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial T} \right)_p + T \left(\frac{\partial^2 \ln \gamma}{\partial T^2} \right)_p \right].
 \end{aligned} \tag{6.22}$$

Величину f нетрудно рассчитать, если известно уравнение состояния реального газа. Дифференцируя выражение (6.21) по p при постоянной температуре, находим

$$RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial p} \right)_T = V. \tag{6.23}$$

Следовательно, если уравнение состояния реального газа позволяет явно выразить V как функцию p , то задача вычисления f сводится к интегрированию уравнения (6.23). Если этого сделать нельзя, то можно использовать другое выражение, учитывая, что

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln f}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \quad (6.24)$$

Отсюда получаем второе уравнение для вычисления величины f :

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial V}\right)_T = (V / RT) \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T. \quad (6.25)$$

Рассмотрим два примера вычисления величины летучести из уравнений состояния реальных газов.

Пример 1. Газ подчиняется уравнению Бертло (6.4).

Уравнение Бертло позволяет в явной форме выразить V как функцию от T и p :

$$V = RT / p + \frac{9RT_{\text{кр}}}{128p_{\text{кр}}} (1 - 6T_{\text{кр}}^2 / T^2).$$

Подставляя последнее выражение в формулу (6.23) и интегрируя его, получаем

$$\ln f = \ln p + \frac{9pT_{\text{кр}}}{128p_{\text{кр}}T} (1 - 6T_{\text{кр}}^2 / T^2) + \varphi(T),$$

где $\varphi(T)$ — некоторая функция температуры. Учитывая при этом, что $f \rightarrow p$ при $p \rightarrow 0$, находим, что $\varphi(T) = 0$. Следовательно, в случае газа, подчиняющегося уравнению Бертло,

$$\ln f = \ln p + \frac{9pT_{\text{кр}}}{128p_{\text{кр}}T} (1 - 6T_{\text{кр}}^2 / T^2).$$

Отсюда находим

$$\ln \gamma = \frac{9pT_{\text{кр}}}{128p_{\text{кр}}T} (1 - 6T_{\text{кр}}^2 / T^2).$$

Уравнение Бертло не является достаточно точным для описания поведения реальных газов, но ввиду простоты его можно использовать для полуколичественных и качественных рассуждений и оценок. В таблице 6.5 приведены значения γ и $\Delta G(\text{ид} \rightarrow \text{p}) = RT \ln \gamma$ для H_2 и NH_3 при различных температурах и давлениях, рассчитанных с использованием уравнения Бертло.

Таблица 6.5. Значения коэффициента летучести γ и изменения функции Гиббса при переходе от гипотетического идеального состояния к реальному $\Delta G(\text{ид} \rightarrow \text{р})$ для H_2 и NH_3

(Значения рассчитаны в предположении применимости уравнения Бертло.)

Т, К	р, бар	H_2		NH_3	
		γ	$\Delta G(\text{ид} \rightarrow \text{р})$ Дж/моль,	γ	$\Delta G(\text{ид} \rightarrow \text{р})$ Дж/моль,
298,15	1	1,00056	1,38	0,992	-21,09
1000	1	1,00018	1,49	1,00	0,028
298,15	100	1,057	138	0,427	-2109
1000	100	1,018	149	1,00	2,80

Как видно, при малых давлениях отклонения параметров реальных газов от идеальных невелики. Заметим, что для большинства газов поправки невелики и при стандартных условиях. Это очень важное обстоятельство позволяет в большинстве случаев пренебречь отличием реальных газов от идеальных при стандартных условиях. При высоких давлениях эти отклонения увеличиваются, но с повышением температуры они уменьшаются.

Ниже приведен явный вид выражений (6.22) для газа, подчиняющегося уравнению Бертло:

$$\begin{aligned}
 G - G_{\text{ид}} &= \frac{9}{128} RT_{\text{кр}} \frac{p}{p_{\text{кр}}} (1 - 6T_{\text{кр}}^2 / T^2), \\
 S - S_{\text{ид}} &= -\frac{27}{32} R \frac{T_{\text{кр}}^3}{T^3} \frac{p}{p_{\text{кр}}}, \\
 A - A_{\text{ид}} &= 0, \\
 H - H_{\text{ид}} &= \frac{9}{128} RT_{\text{кр}} \frac{p}{p_{\text{кр}}} (1 - 6T_{\text{кр}}^2 / T^2), \tag{6.26}
 \end{aligned}$$

$$U - U_{\text{ид}} = -\frac{27}{32} R \frac{T_{\text{кр}}^3}{T^2} \frac{p}{p_{\text{кр}}},$$

$$V - V_{\text{ид}} = \frac{9}{128} R T_{\text{кр}} \frac{1}{p_{\text{кр}}} (1 - 6 T_{\text{кр}}^2 / T^2),$$

$$C_p - C_{p,\text{ид}} = \frac{81}{32} R \frac{T_{\text{кр}}^3}{T^2} \frac{p}{p_{\text{кр}}}.$$

Приведенные формулы нередко используют при составлении термодинамических таблиц.

Пример 2. Реальный газ подчиняется уравнению

$$pV = RT[1 + B(T)V].$$

В этом случае для вычисления летучести воспользуемся уравнением (6.25).

Тогда

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial V} \right)_T = -[1/V + 2B(T)/V^2].$$

Интегрируя это уравнение, получаем

$$\ln f = -\ln V + 2B(T)/V + \phi(T).$$

При расширении газа до бесконечности (при $V \rightarrow \infty$ и $p \rightarrow 0$) $f \rightarrow p$ и, следовательно, $\ln(pV) \rightarrow \phi(T)$. Поскольку при $p \rightarrow 0$ газ становится идеальным, то, воспользовавшись уравнением идеального газа, получаем

$$\phi(T) = \ln(RT).$$

Таким образом,

$$\ln f = \ln(RT/V) + 2B(T)/V.$$

6.3. Химический потенциал реального газа

Применение понятия летучести не ограничивается его использованием для вычисления интеграла $\int_{p_1}^{p_2} \bar{V} dp$ реального газа. Это понятие оказывается чрезвычайно важным для определения величины химического потенциала реального газа. По аналогии с идеальным газом химический потенциал реального газа обычно определяют следующим образом:

$$\mu = \mu^O(T) + RT \ln(f / f^O) = \mu^O(T) + RT \ln f, \quad (6.27)$$

где в качестве стандартного состояния взято состояние идеального газа с летучестью

$$f^O = 1 \text{ бар.}$$

Принято считать, что **стандартным состоянием для реального газа при любой температуре T является состояние гипотетического идеального газа при $f^O = p^O = 1$ бар, в которое система может попасть в результате гипотетического равновесного процесса исключения межмолекулярных взаимодействий.**

При температуре T^O стандартным будет состояние, обозначенное на рисунке 6.2 цифрой 1, а при температуре T оно обозначено цифрой 2. Переход от стандартного состояния (точка 2) в реальное (точка 5) осуществляется описанным выше способом: сначала газ расширяют по изотерме идеального газа до давления p^* (путь 2 \rightarrow 6), а затем сжимают по изотерме реального газа до давления p (путь 6 \rightarrow 5). Итак, функция Гиббса реального газа при температуре T и давлении p отличается от функции Гиббса в стандартном состоянии на величину ΔG процесса

$$\Delta G(\text{ид} \rightarrow \text{p}) = \Delta G(2 \rightarrow 5) = RT \ln(f_5 / f_2) = RT \ln f_5. \quad (6.28)$$

Поскольку значение функции Гиббса образования газа при стандартных условиях (точка 1) равно $\Delta_f G^0(T^0)$, а изменение ΔG на этапе перехода газа из состояния 1 в состояние 2 равно $\Delta G^0(T^0 \rightarrow T)$, для величины химического потенциала газа в состоянии, изображаемом точкой 5, получим

$$\mu = \Delta_f G^0(T^0) + \Delta G^0(T^0 \rightarrow T) + RT \ln f. \quad (6.29)$$

Так как первые два слагаемых от давления не зависят, то последнее уравнение переходит в уравнение (6.27), если через $\mu^0(T)$ обозначить величину

$$\mu^0(T) = \Delta_f G^0(T^0) + \Delta G^0(T^0 \rightarrow T). \quad (6.30)$$

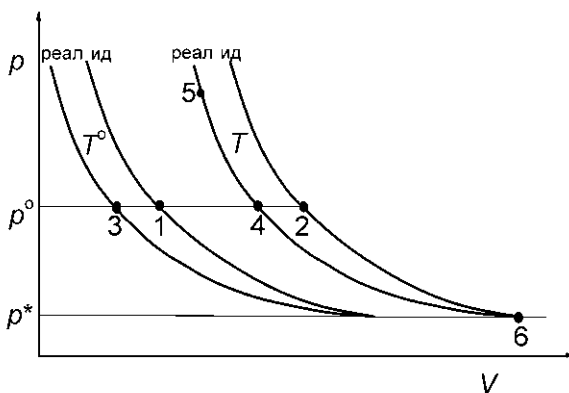


Рис. 6.2. Переход из состояния при стандартных условиях (точка 1) в реальное (точка 5) при температуре T

Рассмотрим особенности величин $\Delta_f G^0(T^0)$ и $\Delta G^0(T^0 \rightarrow T)$. Величина $\Delta_f G^0(T^0)$ представляет собой значение стандартной функции Гиббса образования рассматриваемого вещества $A_{\text{ид}}$ при стандартных условиях из простых базисных веществ $B_{k,\text{ид}}$:

$$\sum_k \nu_k B_{k,\text{ид}} = A_{\text{ид}},$$

где $B_{k,\text{ид}}$ и $A_{\text{ид}}$ — вещества в гипотетическом идеальном состоянии.

Если значение функции образования Гиббса $\Delta G(T^0)$ для **реального** вещества А из **реальных** простых базисных веществ B_k известно, например, из экспериментальных данных, то стандартное табличное значение $\Delta_f G^0(T^0)$ легко рассчитать, проведя следующий цикл преобразований:

$$\begin{aligned} \sum_k \nu_k B_k &= A, & \Delta G(T^0), \\ \sum_k \nu_k B_{k,\text{ид}} &= \sum_k \nu_k B_k, & RT^0 \sum_k \nu_k \ln \gamma_k(T^0, p^0), & (\nu_k > 0), \\ \frac{A=A_{\text{ид}}, & -RT^0 \ln \gamma_A(T^0, p^0),}{\sum_k \nu_k B_{k,\text{ид}} = A_{\text{ид}}, & \Delta_f G^0(T^0).} \end{aligned}$$

где γ_k — коэффициент летучести вещества B_k . Из данного цикла получаем

$$\Delta_f G^0(T^0) = \Delta G(T^0) + RT^0 \sum_k \nu_k \ln \gamma_k(T^0, p^0) - RT^0 \ln \gamma_A(T^0, p^0). \quad (6.31)$$

Если простые вещества близки к идеальным, то для величины $\Delta_f G^0(T^0)$ справедливо приближенное выражение

$$\Delta_f G^0(T^0) = \Delta G(T^0) - RT^0 \ln \gamma_A(T^0, p^0). \quad (6.32)$$

Как видно из таблицы 6.5, различия величин $\Delta_f G^0(T^0)$ и $\Delta G(T^0)$ часто незначительны. Поэтому без больших ошибок в большинстве случаев можно полагать, что

$$\Delta_f G^0(T^0) \approx \Delta G(T^0).$$

Следовательно, за стандартное состояние в этой ситуации можно принять реальное состояние газа. В точных расчетах эти отличия, конечно, учитывают. Эти отличия можно найти, используя, например, уравнение Бертло.

6.4. Химические равновесия в реальных газах

В разделе 6.1 данной главы были показаны пути нахождения величины летучести чистого неидеального газа. Однако в химических системах газы находятся в смеси друг с другом. Тогда летучесть газа будет зависеть не только от его собственной концентрации, но и от химической природы и количества других газов. В принципе, для определения величины f_i здесь можно поступить следующим образом. Сначала рассматриваемый i -й газ из состояния, изображаемого точкой 2 на рисунке 6.2, переведем в состояние, изображаемое точкой б, в которой $f_i^* = p_i^*$. Затем смесь газов при сохранении количеств каждого из компонентов расширим так, чтобы парциальное давление рассматриваемого газа также равнялось бы p_i^* при полном давлении p^* . Далее введем небольшое количество чистого i -го газа в смесь при $p^* = \text{const}$ и опять сожмем смесь от давления p^* до давления p . Зная изменение ΔG на каждом этапе, можно определить химический потенциал неидеального газа в смеси. Однако такая процедура определения химического потенциала реального газа в смеси требует либо экспериментального решения, либо детального знания уравнения состояния смеси.

Поэтому коэффициенты летучестей газов в смесях при отсутствии детальной информации зачастую рассчитывают по приближенному **правилу Льюиса и Рендалла**:

$$f_i = f_i' X_i = p \gamma_i(p) X_i, \quad (6.33)$$

где X_i — мольная доля i -го газа, f_i' и $\gamma_i(p)$ — летучесть и коэффициент летучести чистого i -го газа при давлении, равном полному давлению p в смеси. Это означает принятие допущения, что взаимодействие различных молекул А и В в смеси эквивалентно взаимодействию молекул А...А (или В...В) в зависимости от того, что вычисляется — γ_A или γ_B .

Для определения величин $\gamma_i(p)$ в рамках схемы Льюиса и Рендалла поступают так. Для каждого i -го газа по (6.7) находим значения параметров π_i и τ_i . Заметим, что в уравнении (6.7) в качестве p подставляется полное давление смеси. Используя значения параметров π_i и τ_i и справочные таблицы для коэффициентов летучести, находим величины $\gamma_i(\pi_i, \tau_i)$.

Если известны коэффициенты летучести отдельных газов в смеси, то для равновесной ситуации получаем, используя (6.27) и (3.32),

$$K_f = \exp[-\Delta G^0(T) / RT] = \prod_i f_i^{v_i} = \prod_i p_i^{v_i} \prod_i \gamma_i^{v_i} = K_p K_\gamma, \quad (6.34)$$

где

$$K_p = \prod_i p_i^{v_i}, \quad K_\gamma = \prod_i \gamma_i^{v_i}. \quad (6.35)$$

Обычно допускают, что парциальное давление i -го газа в смеси прямо пропорционально его мольной доле:

$$p_i = pX_i. \quad (6.36)$$

Если реакция происходит при постоянном давлении, равном p , то, используя (6.34) и (6.36), можно записать

$$K_f = \frac{p^{\Delta v}}{(N_0 + \xi \Delta v)^{\Delta v}} K_\gamma \prod_i (n_{i0} + \xi v_i)^{v_i}. \quad (6.37)$$

Уравнение (6.37) позволяет рассчитать глубину реакции ξ .

Величину $\Delta_f G^0$ реакции можно экспериментально определить, изучив зависимость K_p от давления и экстраполировав эту зависимость на нулевое полное давление.

6.5. Активность

Активность — очень удобное понятие при работе с неидеальными системами. Активностью называется отношение летучести в данном состоянии (f) к летучести в стандартном состоянии (f^0) при одинаковой температуре:

$$a = f / f^0. \quad (6.38)$$

Для газов $f^0 = 1$, и поэтому для них

$$a = f. \quad (6.39)$$

Химический потенциал вещества с учетом определения для активности выглядит следующим образом:

$$\mu = \mu^0(T) + RT \ln a, \quad (6.40)$$

где $\mu^0(T)$ — значение химического потенциала в стандартном состоянии с $a = 1$.

Константа равновесия химической реакции, записанная через активности:

$$K_a = \exp[-\Delta G^0(T) / RT] = \prod_i a_i^{v_i}. \quad (6.41)$$

Для газов в силу соотношения (6.39)

$$K_a = K_f.$$

6.6. Самостоятельные упражнения

1. Найти выражение летучести для газа Ван-дер-Ваальса.

2. Показать, что при малом и постоянном значении коэффициента

$a = (RT / p) - V$ величина летучести равна $f = p^2 / p_{\text{ид}}$, где p — реальное дав-

ление, $p_{\text{ид}}$ — давление идеального газа при тех же значениях параметров T и V , что и у реального газа.

3. Чему равна максимальная полезная работа реакции в системе с неидеальными газами?

4. Предложить процедуру расчета равновесного состава в системе неидеальных реагирующих газов при постоянных объеме и температуре.

5. Получить выражение для стандартного табличного значения величины $\Delta_f H^0(T^0)$ и $S^0(T^0)$ для газообразного вещества, если известна энтальпия образования реального соединения из реальных простых веществ.

6. Записать уравнение Ван-дер-Ваальса (6.2) и Битти — Бриджмена (6.3) в случае нахождения в системе n молей газа в системе.

Литература

1. Вукалович, М. П. Уравнение состояния реальных газов / М. П. Вукалович, В. И. Новиков. — М. : Госэнергоиздат, 1948. — С. 340.

2. Спиридонов, Г. А. Эмпирические и полуэмпирические уравнения состояния газов и жидкостей / Г. А. Спиридонов, И. С. Квасов. — М. : Институт высоких температур, 1986. — С. 128.

3. Каплун, А. Б. Малопараметрические термические и калорические уравнения состояния реального газа / А. Б. Каплун, А. Б. Мешалкин // Теплофизика высоких температур. — 2010. — Т. 48. — № 5. — С. 692–698.

4. Каплун, А. Б. Приближенные и высокоточные уравнения состояния однокомпонентных нормальных веществ / А. Б. Каплун, А. Б. Мешалкин // Журн. физ. химии. — 2006. — Т. 80. — № 11. — С. 1–6.

ТЕПЛОТА И РАБОТА ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Энергию, выделяемую в химических реакциях, широко используют в промышленности и в быту, в том числе для получения работы и электричества. Исторически сначала научились получать работу за счет необратимых процессов горения разнообразных топлив с промежуточным получением теплоты, которая дальше в тех же необратимых циклических процессах преобразуется в работу в так называемых «тепловых» машинах. Мы не будем рассматривать реакции горения и тепловые машины, которые изучаются в обширных специальных курсах, и ограничимся в основном рассмотрением термодинамики обратимых и необратимых процессов, способных к производству работы. Существенно, что еще со времен С. Карно хорошо известна предельная эффективность, η , преобразования тепловой энергии Q в работу w , так называемый коэффициент полезного действия (КПД):

$$\eta \equiv \frac{w}{Q} = 1 - \frac{T_1}{T_2},$$

где T_2 — абсолютная температура источника теплоты, T_1 — температура «стока» теплоты в термостат. Несколько позже человек научился получать работу и в условиях постоянства температуры и давления. Это возможно при использовании, например, поршневых (см. конец этой главы), осмотических, электрохимических систем. Получение работы с помощью химической энергии в условиях постоянства температуры и давления имеет большое число особенностей, которые не всегда освещаются в учебной литературе, и по ряду причин, в том числе чисто терминологических, нередко приводят к заблуждениям. В частности, среди таких заблуждений есть типичное утверждение о возможности прямого преобразования энергий Гиббса G или энергии Гельмгольца A в работу (или, что то же, электроэнергию). Поэтому ниже мы постараемся показать, что

энергия Гельмгольца и энергия Гиббса, вообще говоря, не являются энергиями в принятом выше определении энергии (см. гл. 1) как таковой, и поэтому не могут служить источниками энергии для выполнения работы. В то же время функции G и A представляют собой вычислительный аппарат, позволяющий предсказать максимально возможное количество работы, которое может произвести система. При этом химическая энергия не может быть использована непосредственно для производства работы, поскольку выделяется в виде теплоты. Любопытным выводом из нижеследующего анализа является то, что реальным источником энергии для выполнения работы в химических системах, реагирующих при постоянных давлении и температуре, является, как ни парадоксально, термическая энергия термостата (или окружения). Заметим, что в химических системах с участием газов может производиться работа по расширению системы. Эта работа неизбежна, и при описании процессов с помощью функции Гиббса работа по расширению автоматически исключается из рассмотрения.

7.1. Общая теория получения теплоты и работы

Рассмотрим химическую систему, в которой протекает некоторый химический процесс. Система содержит резервуары с реагентами и продуктами, реактор и инструменты для обеспечения транспорта веществ и выполнения работы. Инструменты включают в себя устройство, запасующее потенциальную энергию, возникающую благодаря производству работы. Все части системы находятся в тепловом контакте с термостатом. (Иногда в роли термостата рассматривают окружающую среду.) Термостат по определению имеет бесконечные размеры и обладает бесконечным запасом термической энергии. Будем считать, что термостат изолирован от окружающей среды. Тогда систему вместе с термостатом можно рассматривать как изолированную. Обычно рассмотрению термостата и процессов в термостате не уделяют большого внимания. Роль термостата часто ограничивают поддержанием постоянной температуры

системы. Однако в получении работы термостат играет важную роль, и здесь ему будет уделено большее внимание.

Для простоты временно будем считать, что самопроизвольные процессы внутри химической системы характеризуются следующими изменениями фундаментальных функций

$$\Delta S > 0, \quad \Delta U < 0, \quad \Delta H < 0, \quad \Delta G < 0. \quad (7.1)$$

Согласно (1.31), выражение для изменения внутренней энергии химической системы при постоянной температуре выглядит так:

$$dU = TdS + \delta w - \delta q'. \quad (7.2)$$

Здесь δw — работа, производимая над химической системой, $\delta q'$ — некомпенсированная теплота. Работа, производимая системой во внешней среде ($-\delta w$), равна

$$-\delta w = -dU + TdS - \delta q'. \quad (7.3)$$

Из этого уравнения видно, что **работа обратимого процесса** ($\delta q' = 0$) **максимальна и равна**

$$-\delta w_{\text{макс}} = -dU + TdS. \quad (7.4)$$

Напомним, что в случае необратимого процесса всегда $\delta q' > 0$. Из (7.4) также следует, что обратимый процесс всегда сопровождается получением максимальной работы.

Максимальную работу обратимого процесса, совершаемого над системой при постоянной температуре (w_T), можно выразить через изменение функции Гельмгольца:

$$w_{T, \text{макс}} = \Delta U - T\Delta S = \Delta(U - TS) = \Delta A. \quad (7.5)$$

В связи с этим функция A была названа Г. Гельмгольцем «свободной энергией».

Если обратимый процесс происходит при постоянной температуре и при постоянном давлении, то (7.4) позволяет найти величину максимальной работы помимо работы расширения (полезной работы, см. гл. 1):

$$\delta w_{\text{ПОЛ}} = dH - TdS. \quad (7.6)$$

В дальнейшем для максимальной работы помимо работы расширения мы будем использовать обозначение со штрихом: $w'_{\text{ПОЛ}}$. Исходя из (7.6) видно, что максимальную работу помимо работы расширения обратимого химического процесса, совершаемого над системой при постоянной температуре и постоянном давлении, можно выразить через изменение функции Гиббса:

$$w'_{\text{ПОЛ}} = \Delta_{\text{Г}}H - T\Delta_{\text{Г}}S = \Delta_{\text{Г}}(H - TS) = \Delta_{\text{Г}}G. \quad (7.7)$$

Функцию Гиббса также некоторое время называли свободной энергией. Представляет интерес более детально разобраться с термином «свободная энергия».

Если $|\Delta_{\text{Г}}U| \gg |-T\Delta_{\text{Г}}S|$, то работа, как это обычно полагают, возникает в существенной степени за счет изменения химической энергии, описываемой $\Delta_{\text{Г}}U$. Этот результат представляется совершенно очевидным: в случае химического процесса изменение внутренней энергии (или энтальпии) системы обусловлено главным образом изменением химических связей, что и приводит к выделению энергии. Выделяющаяся энергия (как можно было интуитивно полагать, но это будет детально обсуждено ниже) и должна быть источником работы. Заметим, что, как формально следует из (7.5), не все изменение внутренней энергии конвертируется в работу. Работа создается за счет внутренней энергии U за вычетом слагаемого TS . Поэтому функцию $U - TS$ и называли «свободной энергией», т. е. способной производить работу. Слагаемое TS называли «связанной энергией», причем понятие «связанной энергии» осталось нераскрытым.

Все сказанное можно распространить и на ситуацию с функцией Гиббса, где величину $(H - TS)$ также можно назвать свободной энергией или свободной

энтальпией. В случае функции Гиббса изменение величины ($H - TS$) при постоянных значениях температуры и давления в обратимом процессе равно максимальной работе помимо работы расширения. Чтобы не смешивать оба понятия, величину $U - TS$ чаще стали называть «свободной энергией» или «свободной энергией Гельмгольца», а величину ($H - TS$) стали называть «свободной энергией Гиббса». Так как по определению энергия — это способность производить работу, то функции $U - TS$ и ($H - TS$) должны представлять собой энергию. Поэтому возникли и другие названия для этих функций — «энергия Гельмгольца» и «энергия Гиббса».

Исторически эти функции получали и другие весьма разнообразные названия. В настоящее время ИЮПАК не рекомендует к использованию термины «свободная энергия», «свободная энергия Гельмгольца», «свободная энергия Гиббса», «свободная энтальпия», «термодинамический потенциал» и т. д. В результате рекомендаций больших групп специалистов ИЮПАК принял к использованию только термины **«A — энергия (функция) Гельмгольца»** и **«G — энергия (функция) Гиббса»**, тем самым включив в одно определение два неоднородных понятия: энергия и функция.

Действительно, энергия характеризует способность производить работу, а функция может только описывать процесс. В современных публикациях значительное число авторов использует понятие «энергия», другие, например [2–8], — функция. Наиболее резко по этому поводу высказался Р. И. Кричевский [2, с. 228]. Цитируя Г. Гельмгольца [1]: «При всех изотермических изменениях, при которых $dT = 0$, работа производится только за счет свободной энергии. Связанная энергия (TS) изменяется при этом за счет поглощенной или отданной теплоты», Р. И. Кричевский пишет: «Это неосторожное утверждение Гельмгольца внесло путаницу в представления многих. Вероятно, ни об одной характеристической функции не было написано столько чепухи (и, к сожалению, продолжают писать), сколько о свободной энергии по Гельмгольцу. Прежде всего, величина A (или величина TS) не является энергией, а только имеет размерность энергии».

Почему возникло сомнение в том, что величина A является энергией? Допустим, что функции Гельмгольца и Гиббса являются энергиями. Но тогда если величина представляет собой энергию, изменение этой величины в соответствии с определением понятия энергии должно сопровождаться или возникновением работы, или это изменение должно отражать переход из одного вида энергии в другой, причем сумма всех видов энергии должна оставаться неизменной. Однако, очевидно, что такие требования невозможно распространить на функцию Гельмгольца. Действительно, рассмотрим обратимое расширение идеального газа при постоянной температуре от начального давления $p_{\text{нач}}$ до конечного давления $p_{\text{кон}}$ с совершением работы

$$w = RT \ln(p_{\text{кон}} / p_{\text{нач}}).$$

Очевидно, что эта работа совершается за счет теплоты термостата, обеспечивающего поддержание температуры расширяющегося газа. Однако изменение функции Гельмгольца для термостата равно нулю:

$$\begin{aligned} \Delta A(\text{термостат}) &= \Delta U(\text{термостат}) - T \Delta S(\text{термостат}) = \\ &= \Delta U(\text{термостат}) - T[\Delta U(\text{термостат})/T] = 0. \end{aligned}$$

Следовательно, функция Гельмгольца для термостата в производстве работы оказывается незадействованной.

Более того, покажем, что функция Гельмгольца и не сохраняется. С этой целью рассмотрим необратимое свободное расширение идеального газа в вакуум при постоянной температуре. В этом процессе газ не производит работу ($w=0$), передача теплоты также отсутствует ($q=0$), и поэтому внутренняя энергия газа не меняется, и температура газа сохраняется. Изменения энтальпии также не происходит. Состояние окружения не меняется. В процессе расширения происходит уменьшение давления газа от $p_{\text{нач}}$ до $p_{\text{кон}}$. Изменение функции Гельмгольца в процессе расширения описывается энтропийным слагаемым

$$\Delta A = RT \ln(p_{\text{кон}} / p_{\text{нач}}) = -T \Delta S < 0.$$

Таким образом, функция Гельмгольца уменьшается, но работа не возникает. При этом сказать нельзя, в какой именно вид энергии переходит изменение величины ΔA . Следовательно, значение функции Гельмгольца не сохраняется.

В процессе расширения идеального газа в вакуум происходит возрастание энтропии газа и, соответственно, величины $T\Delta S$. Однако член $T\Delta S$ увеличился не благодаря передаче теплоты или совершения работы: к изменению энтропии и величины $T\Delta S$ привело изменение состояния. Следовательно, член $T\Delta S$ также не является ни энергией, ни связанной энергией. (К сожалению, в последнее время стало распространяться ошибочное представление о том, что член TS представляет собой энергию хаотического движения молекул и что эта энергия хаотического движения не может быть превращена в работу [9. р. 116].)

Приведенный пример свидетельствует о том, что функция Гельмгольца, действительно, энергией не является. Аналогичное рассуждение можно провести и для функции Гиббса, которая также не является энергией. Очевиден вывод, что функция Гельмгольца и функция Гиббса изменились только потому, что изменилось состояние системы. Можно указать на такую аналогию: связь процесса и функции Гиббса (Гельмгольца) такая же, как и связь между объектом и его изображением в зеркале: изображение объекта в зеркале не может контролировать поведение объекта. Поэтому можно заключить, что полная энергия системы характеризуется только единственной функцией, роль которой выполняет внутренняя энергия, и употребление понятия «энергия» для других дополнительных функций, вообще говоря, не оправдано. Отметим, что процесс получения работы за счет изменения внутренней энергии не сопровождается какими-либо ограничениями на протекание процесса, как то: обратимость процесса, постоянство температуры, давления или объема. В этом отношении истинная (внутренняя) энергия существенно отличается от энергий Гиббса и Гельмгольца, требующих оговаривать условия протекания процесса. В то же время функции Гельмгольца и Гиббса незаменимы при проведении вычислений.

Распространено также мнение, что энергия Гельмгольца представляет собой часть внутренней энергии [9], которое следует из уравнения (1.49) $U = A + TS$.

В этом случае часть внутренней энергии должна также являться энергией, но величина A , как это было показано ранее, энергией не является.

Известно также мнение, что функции Гельмгольца и Гиббса являются не совсем обычными энергиями и поэтому могут не сохраняться [10, р. 113]. Однако такие функции не имеют права называться энергиями, так как нарушение закона сохранения энергии недопустимо.

Почему же ИЮПАК принял столь далеко не однозначное определение для функций A и G ? Чтобы ответить на этот вопрос, обратимся к анализу уравнения (7.7).

Согласно уравнению (7.7) максимальная работа помимо работы расширения химической системы при постоянстве температуры и давления представляет собой сумму двух слагаемых:

$$w_{1\text{пол}} = \Delta_r H, \quad w_{2\text{пол}} = -T \Delta_r S. \quad (7.8)$$

Отметим, что ввиду неравенств (7.1) оба слагаемых имеют одинаковый знак (<0). Предполагается, что первое слагаемое возникает за счет использования химической энергии системы. Суммарная работа, помимо расширения, благодаря второму слагаемому превышает величину изменения химической энергии системы, равной $\Delta_r H$. Однако химическая система не располагает добавочной энергией для выполнения работы, описываемой вторым слагаемым. Остается единственный выход, что работа $w_{2\text{пол}}$ возникает за счет использования термической энергии термостата [10, р. 116]:

$$w_{2\text{пол}} = q_{2,\text{термостат}} = \Delta H_{2,\text{термостат}} = -T \Delta_r S. \quad (7.9)$$

Особенно это очевидно, когда химический процесс является эндотермическим, т. е. $\Delta_r H > 0$, но $\Delta_r G < 0$.

Формально выражение (7.9) можно рассматривать как нарушение второго начала термодинамики, но это не так, и объяснение будет дано ниже.

Обратимся к рассмотрению первого слагаемого в (7.8). Принято считать, что если химическая энергия, выделяемая в процессе в виде теплоты, перейдет к термостату, то ее использование для производства работы будет невозможно в силу второго закона термодинамики. В этом случае необходимо полагать, что энергия, описываемая изменением энтальпии системы, $w_{1\text{пол}} = \Delta_T H$, используется для производства работы напрямую, минуя тепловые стадии. Такой вывод существует в литературе, см., например, К. Денбиг [11], р. 74: «For certain types of reaction it is possible to obtain a direct conversion of chemical energy into electricity ...». Аналогичное мнение о прямой конверсии химической энергии в работу содержится и в [12, р. 273, 406]. Интересно отметить следующее противоречие: считается, что работа в объеме $\Delta_T H$ не может быть выполнена за счет теплоты термостата из-за нарушения второго начала, но работа в объеме $-T\Delta_T S$ может выполняться за счет теплоты термостата, несмотря на нарушение второго начала.

Необходимо отметить, что прямое использование внутренней химической энергии ($\Delta_T U$) для получения работы исключить полностью нельзя. Предполагается, что это имеет место в ряде полимерных систем [13], и в процессах мускульного сокращения в живых организмах, см., например [14]. Однако эти процессы настолько сложны, что их детальное описание на молекулярном уровне пока отсутствует.

Следует признать, что представление о возможности прямого использования химической энергии в соответствии с (7.7) осталось не раскрытым, не доказанным и гипотетическим.

Тем не менее предположение о прямой конверсии химической энергии ($\Delta_T H$) в работу согласуется с обоими определениями величины G — энергия или функция. Действительно, если функция Гиббса является реальной энергией, то работа будет производиться и за счет химической энергии ($\Delta_T H$), и за счет теплоты термостата ($-T\Delta_T S$). Если считать, что функция Гиббса не является энергией, то в качестве источника энергии для выполнения работы опять-таки следует считать прямое использование химической энергии ($\Delta_T H$) и использование теплоты

термостата ($-T\Delta_{\Gamma}S$) [3]. То есть в обоих случаях величина энергии, конвертируемой в работу, равна изменению функции Гиббса $\Delta_{\Gamma}H - T\Delta_{\Gamma}S$. Таким образом, в рамках двух противоположных подходов источник энергии для производства работы оказывается одним и тем же. В этой ситуации ИЮПАК поступил мудро, сохранив оба наименования — функция и энергия — для функций A и G .

К сожалению, использование слов «энергия» в определении ИЮПАК для функций Гельмгольца и Гиббса все же внесло большую путаницу. Поэтому существуют многочисленные мнения, что за рассматриваемыми функциями необходимо сохранить только названия «функция Гельмгольца» и «функция Гиббса» [2–7].

Вернемся к рассмотрению первого слагаемого в (7.8). Работа в химических системах выполняется с помощью инструментов. Инструменты, производящие работу, высоко специализированы. Например, цилиндры и поршни для производства работы при постоянной температуре могут использовать только теплоту. Потреблять напрямую энергию, выделяемую в ходе химического процесса, не в форме теплоты, они не способны. Поэтому необходимо заключить, что любые используемые инструменты могут производить работу, потребляя только один тип энергии. Этой энергией может быть только термическая энергия термостата, т. к. отдельные части системы находятся в тепловом контакте только с термостатом, термическая энергия которого уже используется инструментами для совершения полезной работы (слагаемое $w_{2,\text{пол}}$). Поэтому и для первого слагаемого следует записать

$$w_{1,\text{пол}} = q_{1,\text{термостат}} = \Delta H_{1,\text{термостат}} = \Delta_{\Gamma}H. \quad (7.10)$$

Таким образом, полезная работа, производимая системами с помощью инструментов при постоянной температуре и давлении, и описываемая уравнением (7.7), возникает только благодаря термической энергии термостата (окружения) [9]

$$\begin{aligned} w'_{\text{пол}} &= w_{1,\text{пол}} + w_{2,\text{пол}} = q_{1,\text{термостат}} + q_{2,\text{термостат}} = \\ &\Delta H_{1,\text{термостат}} + \Delta H_{2,\text{термостат}} = \Delta H_{\text{термостат}} = \Delta_{\Gamma}H - T\Delta_{\Gamma}S = \Delta_{\Gamma}G. \end{aligned} \quad (7.11)$$

Т. к. G — функция состояния, то ее изменение не зависит от того, выполняется работа или нет. Это является косвенным указанием на то, что полезная работа не может выполняться за счет энергии Гиббса.

Химическая энергия системы, равная $(\Delta_r H)$, выделяется в виде теплоты и не используется в прямом виде для производства работы. Это следует также из рассмотрения элементарного акта реакции: в результате протекания элементарного акта энергия, выделяемая в реакции, сосредотачивается на степенях свободы молекул — продуктов. Далее избыточная энергия продуктов переходит к окружению в процессе релаксации, и поэтому напрямую использовать химическую энергию для выполнения работы невозможно. Представление о прямом использовании химической энергии для совершения работы является широко распространенным заблуждением. Тем не менее значение энтальпии $(\Delta_r H)$ вместе со значением энтропийного слагаемого $(-T\Delta_r S)$ контролируют величину теплоты, равной $\Delta_r H - T\Delta_r S = \Delta_r G$, забираемой инструментами от термостата для производства обратимой работы. Этот контроль обеспечивается тем, что процесс происходит в пределах обратимого и равновесного процесса. Выполнение полезной работы за счет теплоты окружения всегда должно сопровождаться протеканием химической реакции. Не будет реакции — будет нарушение второго начала.

Рассмотрим работу, которая совершается инструментами при обратимом транспорте реагентов из стандартных состояний в реактор и продуктов из реактора в стандартные состояния. Производство теплоты и работы химической системы демонстрирует рисунок 7.1. Реактор и термостат находятся в тепловом контакте.

Изменение функции Гиббса в ходе транспорта реагентов имеет вид

$$w'_{\text{пол}} = \Delta G (\text{реагенты: стандартные состояния} \rightarrow \text{реактор}) + \Delta G (\text{продукты: реактор} \rightarrow \text{стандартные состояния}) = \Delta G (\text{реагенты в реакторе}) - \Delta G (\text{реагенты в стандартном состоянии}) + \Delta G (\text{продукты в стандартном состоянии}) - \Delta G (\text{продукты в реакторе}) = \Delta G (\text{продукты в стандартном состоянии}) - \Delta G (\text{реагенты в стандартном состоянии}) = \Delta_r G^0$$

При выводе этого выражения было учтено, что

$$\Delta G \text{ (реактанты в реакторе)} = \Delta G \text{ (продукты в реакторе)}$$

ввиду существования в реакторе химического равновесия.

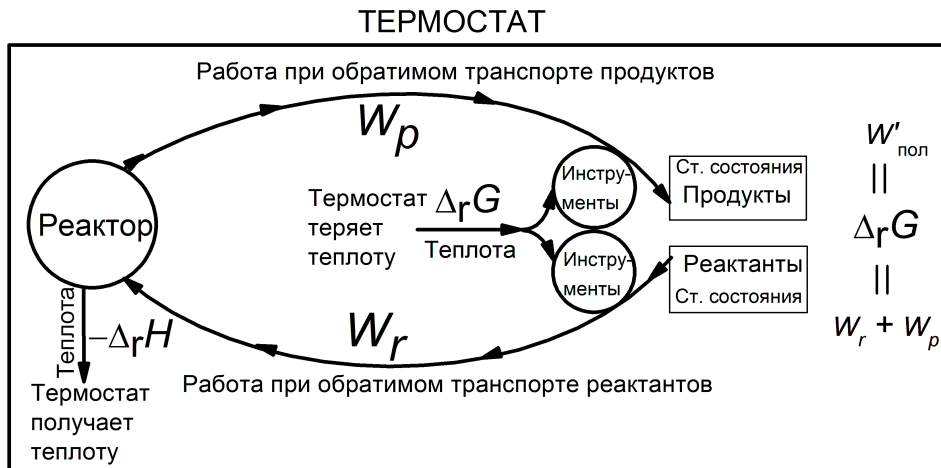


Рис. 7.1. Получение обратной работы и теплоты в химической системе

На рисунке 7.1 показано, что инструменты вытягивают теплоту из термостата в количестве $\Delta_r G$ и превращают эту теплоту в обратимую работу благодаря одновременному обратимому транспорту реактантов из стандартных состояний в реактор и продуктов из реактора в стандартные состояния. Необходимо заметить, что реактанты перед впуском в реактор должны находиться в тех же термодинамических состояниях (одинаковые значения химических потенциалов), что и реактанты в реакторе, чтобы не нарушать обратимость процесса. Аналогичные требования предъявляются и к продуктам реакции. Таким образом, химическая энергия не используется для производства работы, но величина химической энергии вносит вклад в величину полезной работы, которая возникает благодаря обратимому транспорту веществ между реактором и стандартными состояниями:

$$w'_{\text{пол}} = W_r + W_p = \Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0.$$

Теплота в объеме $-\Delta_{\text{r}}H$, возникающая в реакторе, переходит к термостату. В результате протекания процесса энтальпия термостата меняется на величину энтропийного слагаемого:

$$\Delta H_{\text{термостат}} = \Delta_{\text{r}}G - \Delta_{\text{r}}H = -T\Delta_{\text{r}}S.$$

Если изменение энтропии в реакции отрицательно ($\Delta_{\text{r}}S < 0$), то максимальная полезная работа меньше химической энергии (энтальпии) реакции: $|\Delta_{\text{r}}G| < |\Delta_{\text{r}}H|$. В этом случае инструменты для выполнения обратимой работы забирают из термостата теплоту в меньшем объеме, чем в него поступает благодаря протеканию химической реакции. Поэтому термостат получает теплоту в объеме $-T\Delta_{\text{r}}S$.

В традиционном изложении производство работы при $\Delta_{\text{r}}S < 0$ вызывает ряд вопросов, на которые невозможно дать правильные ответы. Дело в том, что в традиционном изложении химическая энергия реакции ($\Delta_{\text{r}}H$) делится на две части: одна часть, равная $T\Delta_{\text{r}}S$, в виде теплоты поступает в термостат, а вторая часть, равная $\Delta_{\text{r}}G$, тратится прямым образом на выполнение работы, что следует из уравнения (1.18):

$$\Delta_{\text{r}}H = q + w_{\text{пол}} = T\Delta_{\text{r}}S + \Delta_{\text{r}}G.$$

Вопросы: почему система, обладая энергией для совершения работы, вынуждена часть химической энергии обязательно направлять в термостат? Почему нельзя всю химическую энергию использовать для производства работы? Как система может определить, когда и в каком объеме необходимо направлять часть химической энергии в термостат? П. Эткинс [9, р. 116] полагает, что природа требует от внутренней энергии уплаты налогов за произведенную работу: «In this case, ($\Delta_{\text{r}}S < 0$) Nature is demanding a tax on the internal energy as it is converted into work». Люди должны платить налоги, но в природе налоговой системы не существует, и данное объяснение не решает проблемы.

В нашей интерпретации эти вопросы не возникают, так как вся теплота в объеме $-\Delta_{\text{r}}H$ поступает в термостат, а для выполнения работы инструменты забирают из термостата теплоту в объеме $\Delta_{\text{r}}G$ и проблемы деления теплоты реакции на две части не существует.

Если изменение энтропии в ходе реакции положительно ($\Delta_{\text{r}}S > 0$), то максимальная полезная работа больше химической энергии реакции: $|\Delta_{\text{r}}G| > |\Delta_{\text{r}}H|$. В этом случае инструменты в ходе выполнения обратимой работы забирают из термостата теплоту в большем объеме, чем в него поступает благодаря протеканию химической реакции. Поэтому термостат теряет теплоту в объеме $-T\Delta_{\text{r}}S$. Более того, полезная работа может иметь место и при эндотермичности процесса, когда $\Delta_{\text{r}}H > 0$, но $\Delta_{\text{r}}H < T\Delta_{\text{r}}S$. Но и в этом случае инструменты будут поглощать теплоту из термостата в объеме $\Delta_{\text{r}}G$ и конвертировать теплоту в работу.

Традиционное изложение не может объяснить производство работы при $\Delta_{\text{r}}S > 0$ и $\Delta_{\text{r}}H < 0$, так как для этого требуется передать от термостата к системе теплоту в объеме $T\Delta_{\text{r}}S$ за счет теплопроводности. Действительно, в традиционном описании в случае обратимого процесса вся химическая энергия в объеме $\Delta_{\text{r}}H < 0$ конвертируется в работу и система имеет ту же температуру, что и термостат. Поэтому теплопередача невозможна. Если процесс получения работы не идеален, то часть химической энергии выделяется в виде теплоты, и система будет иметь более высокую температуру, чем термостат, и теплопередача энергии от термостата к системе тем более невозможна. В предлагаемой интерпретации элементарная работа $\delta w'_{\text{пол}}$ выполняется за счет теплоты системы, что приводит сначала к понижению температуры системы, а затем температура системы восстанавливается за счет притока теплоты от термостата, т. е. проблема передачи теплоты от термостата к системе не возникает.

Сумма работы и теплоты, оставшейся в термостате после реакции, равна

$$\Delta E = -w'_{\text{пол}} - T\Delta_{\text{r}}S = -\Delta_{\text{r}}G - T\Delta_{\text{r}}S = -\Delta_{\text{r}}H, \quad (7.12)$$

т. е. равна термической энергии, выделяемой системой в необратимом процессе без совершения работы. При этом функции Гельмгольца и Гиббса, не являясь энергиями, обеспечивают математическое описание протекания процесса, в ходе которого производится полезная работа. Равенство $w'_{\text{пол}} = \Delta_r G$ справедливо только потому, что полезная работа обратимого процесса выполняется за счет теплоты, отбираемой от термостата:

$$w'_{\text{пол}} = \Delta H_{\text{термостат}} = \Delta_r G. \quad (7.13)$$

Если инструменты забирают теплоту от термостата, то почему следует ограничиться только величиной, равной $\Delta_r G$? Казалось бы, можно забрать и больше теплоты, и получить работу в объеме, большем, чем $\Delta_r G$. Однако общая теория говорит, что максимальную полезную работу можно получить только в обратимом процессе, и эта максимальная работа равна $\Delta_r G$. Если инструменты заберут от термостата теплоту в большем количестве, чем $\Delta_r G$, то это приведет к появлению необратимых стадий и к нарушению работы устройств, что будет далее показано на конкретных примерах поршневых и осмотических систем. Если инструменты заберут от термостата теплоту в меньшем количестве, чем $\Delta_r G$, то это также приведет к появлению необратимых стадий, и работа будет произведена в меньшем объеме, чем $\Delta_r G$.

Отметим, что предлагаемое описание процесса производства работы за счет теплоты термостата не находится в противоречии со вторым законом термодинамики. Второй закон термодинамики запрещает производство работы в циклическом процессе, единственным результатом которого является поглощение теплоты из резервуара и полная конверсия этой поглощенной теплоты в работу [9, р. 94]. В обратимых системах поглощение теплоты из термостата (резервуара) сопряжено не только с производством работы, но (что очень важно) с протеканием процесса (например, химической реакции) внутри системы. Поэтому нарушения второго закона термодинамики при этом не происходит.

Может возникнуть недоумение, почему полезная работа выполняется за счет термической энергии термостата, в то время как величина работы рассчитывается через изменение функции Гиббса в обратимом процессе только для системы без участия термостата. Дело в том, что расчет по уравнению (7.7) использует термодинамические параметры только начального и конечного состояний системы. Работа возникает в результате конкретной реализации перехода между этими состояниями. Конкретная реализация обратимого процесса не описывается уравнением (7.7) и может быть осуществлена различными способами, в том числе и с активным участием окружающей среды, что и было продемонстрировано выше. По какому бы пути ни шел обратимый процесс, величина максимальной полезной работы будет однозначно вычисляться по уравнению (7.7).

В любом термодинамическом процессе происходит изменение функции Гиббса на величину ΔG , но это отнюдь не означает обязательного выполнения работы в объеме, численно равном ΔG . Если процесс необратим, но совершается с выполнением работы, то по аналогии с (7.13) величину выполняемой работы можно записать так:

$$w_{\text{пол}} = \Delta H_{\text{термостат}} = \eta \Delta_{\text{Г}} G, \quad (7.14)$$

где η — коэффициент эффективности выполнения работы, $0 \leq \eta \leq 1$. Если процесс обратимый, то $\eta = 1$, если необратимый процесс совершается без производства работы, то $\eta = 0$.

Эффективность выполнения работы в объеме, численно равном $\eta \Delta G$, не означает существования бесполезной работы, например, на трение, в объеме, численно равном $(1 - \eta) \Delta G$. Работа выполняется только при создании соответствующих условий, существенным из которых является наличие инструментов, с помощью которых выполняется работа. В зависимости от целесообразности, например, для получения максимальной мощности (см. гл. 13), инструменты могут быть настроены на производство работы с эффективностью заведомо

меньшей единицы. Если имеет место трение, то полезная работа меньше максимальной на величину работы, используемой для преодоления трения.

Поступление теплоты от реактора к термостату в объеме $-\Delta_{\text{r}}H$ не сказывается на работе термостата ввиду его бесконечности. (Чтобы избежать путаницы в знаках, заметим, что теплота реакции — это $\Delta_{\text{r}}H$, а выделенная теплота в реакторе или переданная другому телу теплота — это $(-\Delta_{\text{r}}H)$.)

В заключение этого раздела можно сказать следующее.

Рассмотрение общих положений получения теплоты и работы в химических системах, а также в дальнейшем отдельных примеров, показывает, что в противоречии с традиционным изложением химической термодинамики, энергии Гельмгольца и Гиббса не являются источниками энергии для совершения работы. Энергии Гельмгольца и Гиббса служат прекрасным математическим аппаратом для расчета энергетики химических систем. Источником энергии для производства работы в химических системах служит термическая энергия термостата или окружения, что не находится в противоречии со вторым законом термодинамики. Химическая энергия, равная $\Delta_{\text{r}}H$, не участвует в производстве работы и выделяется в термостат (или в окружение) в виде теплоты. Поэтому, несмотря на то что в выражении для полезной работы $w'_{\text{пол}} = \Delta_{\text{r}}G = \Delta_{\text{r}}H - T\Delta_{\text{r}}S$ химическая энергия фигурирует в виде слагаемого, она не является источником энергии для совершения полезной работы, что также противоречит традиционному изложению. Предложенная концепция получения работы, основанная на экстракции теплоты из термостата (окружения) рабочими инструментами в процессах транспорта реагентов, решает ряд проблем традиционного изложения получения работы: например, отпадает необходимость использования представления о прямой конверсии химической энергии в работу. Предлагаемая концепция не меняет и не отбрасывает достижения традиционной термодинамики, основанные на прекрасном математическом аппарате, но создает новое понимание физической сущности рассматриваемых процессов, которое приводит к непротиворечивому описанию термодинамических явлений.

Применение изложенной концепции производства работы и теплоты к поршневым системам рассмотрено в этой главе ниже.

7.2. Термодинамика процессов с участием термостата

Выше было отмечено, что термостат играет значительную роль в протекании термодинамических процессов. Для уяснения его роли необходимо рассмотреть изменение фундаментальных функций и энтропии как в термостате, так и в объединенной системе, включающей реакцию систему с устройством для накопления потенциальной энергии и термостат. Начнем с термостата.

Будем считать, что термостат (или окружение) функционирует при постоянной температуре и давлении. Изменение энтальпии термостата ($\Delta H_{\text{термостат}}$) будем полагать равным изменению внутренней энергии термостата ($\Delta U_{\text{термостат}}$): $\Delta H_{\text{термостат}} = \Delta U_{\text{термостат}}$. Термостат участвует только в тепловых процессах. Поэтому изменение энтальпии термостата равно теплоте (q), поступившей в термостат $\Delta H_{\text{термостат}} = q$. Энтропия термостата изменится при этом на величину $\Delta S_{\text{термостат}} = q/T$. Функция Гиббса термостата не изменится $\Delta G_{\text{термостат}} = 0$. Отметим, что все эти изменения не зависят от характера процесса в реакционной системе — обратимый или необратимый.

Рассмотрим далее изменение в термодинамических процессах фундаментальных функций и энтропии всей системы вместе с термостатом в обратимых процессах. Покажем, что в этом случае изменение всех фундаментальных функций и энтропии равно нулю. Рассмотрим энтропию.

Изменение энтропии системы вместе с термостатом складывается из изменения энтропии реагентов в реакции ($\Delta_r S$) и из изменения энтропии термостата. Как следует из рисунка 7.1, изменение энтропии термостата возникает благодаря поступлению теплоты от реактора ($-\Delta_r H/T$), и благодаря отбору теплоты инструментами ($\Delta_r G/T$), что в сумме дает величину изменения эн-

тропии термостата, равную $(-\Delta_{\Gamma}S)$. Таким образом, сумма изменения энтропий реагентов и термостата в обратимых процессах равна нулю [2, с. 251]:

$$\Delta_{\Gamma}S + \Delta S_{\text{термостат}} = 0. \quad (7.15)$$

Отметим, что если в обратимом процессе $\Delta_{\Gamma}S > 0$, то обязательно $\Delta S_{\text{термостат}} < 0$. Энтропия термостата уменьшается только вследствие передачи теплоты к рассматриваемой системе. Однако температура системы не меняется. Это означает, что вся переданная системе теплота термостата тратится на совершение работы.

Рассмотрим изменение энтальпии системы и термостата в обратимом процессе. Превращение реагентов сопровождается изменением энтальпии реагентов в объеме $\Delta_{\Gamma}H$. Энтальпия термостата изменяется за счет теплоты, поступающей от реактора $(-\Delta_{\Gamma}H)$, и благодаря оттоку теплоты, вызванному работой инструментов $(\Delta_{\Gamma}G)$. Это приводит к суммарному изменению энтальпии термостата, равному $(\Delta H_{\text{термостат}} = -\Delta_{\Gamma}H + \Delta_{\Gamma}G = -T\Delta_{\Gamma}S)$. В изменение общей энтальпии вносит также вклад изменение энтальпии за счет накопления потенциальной энергии. Это изменение энтальпии равно произведенной работе во внешней среде $-\Delta_{\Gamma}G$. Суммируя три вклада: $\Delta_{\Gamma}H$, $-T\Delta_{\Gamma}S$ и $-\Delta_{\Gamma}G$, получаем, что энтальпия всей системы с учетом термостата не меняется.

Обратимся к необратимым процессам. Согласно (1.18) изменение энтальпии системы в химическом процессе, происходящем при постоянных давлении и температуре, можно записать так:

$$\Delta_{\Gamma}H = q + w_{\text{пол}}. \quad (7.16)$$

В общем случае величину полезной работы можно записать так:

$$w_{\text{пол}} = \eta \Delta_{\Gamma}G, \quad (7.17)$$

где η — коэффициент эффективности выполнения работы.

Так как система находится в тепловом контакте с термостатом, то выделяемая системой теплота будет поступать в термостат. Тогда изменение энтальпии и энтропии термостата запишем так:

$$\Delta H_{\text{термостат}} = -q. \quad (7.18)$$

$$\Delta S_{\text{термостат}} = -q/T. \quad (7.19)$$

Складывая (7.16) и (7.18), получаем уравнение для изменения суммы энтальпий системы и термостата:

$$\Delta_{\text{r}}H + \Delta H_{\text{термостат}} - w_{\text{пол}} = \Delta_{\text{r}}H + \Delta H_{\text{термостат}} - \eta \Delta_{\text{r}}G = 0. \quad (7.20)$$

Если $\eta = 0$, то вся теплота необратимого процесса, происходящего в системе, переходит к термостату. Если $\eta = 1$, то в обратимом процессе с учетом (7.1) энтальпия термостата понижается:

$$\Delta H_{\text{термостат}} = -T \Delta_{\text{r}}S. \quad (7.21)$$

Выражая в (7.20) энтальпии через функции Гиббса, находим

$$\Delta_{\text{r}}G + T \Delta_{\text{r}}S + \Delta G_{\text{термостат}} + T \Delta S_{\text{термостат}} - \eta \Delta_{\text{r}}G = 0, \quad (7.22)$$

и отсюда

$$\Delta_{\text{r}}S + \Delta S_{\text{термостат}} + (1 - \eta) \cdot \Delta_{\text{r}}G / T = 0 \quad (7.23)$$

или

$$\Delta_{\text{r}}S + \Delta S_{\text{термостат}} + w_{\text{пол}}(1 - \eta) / \eta = 0. \quad (7.24)$$

Уравнение (7.24) позволяет установить связь между энтропиями термостата и системы для любого необратимого процесса.

7.3. Работа поршневых систем

Работа поршневых систем, генерируемая химическим процессом, представляет собой простой и поучительный пример получения полезной работы за счет теплоты термостата. Рассмотрим работу поршневых систем на примере гипотетического и идеализированного равновесного ящика Вант-Гоффа (РЯВГ) [15].

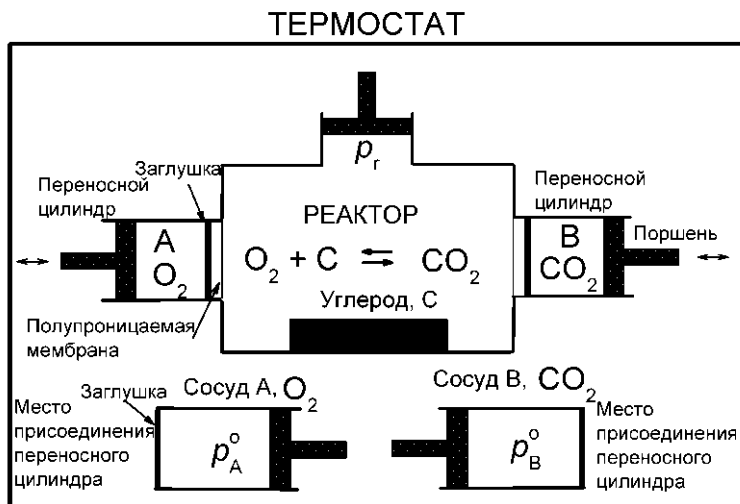
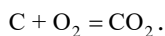


Рис. 7.2. Равновесный ящик Вант-Гоффа

Рассматриваемая система (рис. 7.2) содержит реактор, в котором реакция находится в равновесии. В качестве примера в [14] взята реакция окисления углерода до углекислого газа:



Реактор снабжен двумя окнами с полупроницаемыми мембранами. Левое окно пропускает только O_2 , а правое — CO_2 . В верхней части реактора находится цилиндр с поршнем для поддержания постоянного давления в реакторе. Система содержит сосуды с кислородом и углекислым газом при стандартных давлениях. Имеются переносные цилиндры, которые позволяют транспортировать кислород из стандартного состояния в реактор и диоксид углерода из реактора в сосуд с

CO₂. Эти же переносные цилиндры предназначены для выполнения работы. Все части системы находятся в тепловом контакте с термостатом. Температура системы постоянна и задается термостатом.

Рассмотрим получение работы. Для этого переносной цилиндр А присоединяем к очень большому сосуду с кислородом. С помощью поршня передвигаем небольшое количество кислорода (1 моль) из сосуда в переносной цилиндр без изменения давления. Эта процедура происходит без изменения функции Гиббса всей системы. Затем обратимым образом производим расширение кислорода в переносном цилиндре от давления p^0 до величины равновесного давления в реакторе $p_{\text{равн}}(\text{O}_2)$. При этом совершается механическая работа, равная изменению функции Гиббса:

$$w = \Delta_r G_1 = RT \ln[p_{\text{равн}}(\text{O}_2) / p^0].$$

Источником энергии для этой работы служит термическая энергия термостата.

Далее присоединяем переносной цилиндр к реактору и вводим в реактор кислород при постоянном давлении, которое на бесконечно малую величину превышает $p_{\text{равн}}(\text{O}_2)$. При этом над системой будет совершена работа ($w_{\text{введения}}$), равная произведению $p_{\text{равн}}(\text{O}_2)$ на объем кислорода (V), который возникает в переносном цилиндре после расширения кислорода, попавшем в цилиндр из сосуда с кислородом:

$$w_{\text{введения}} = p_{\text{равн}}(\text{O}_2) \cdot V = RT.$$

Полное давление в реакторе при введении кислорода не меняется благодаря цилиндру и поршню в верхней части реактора. В результате система в реакторе совершит работу, равную $(-RT)$. В итоге сумма работ при введении кислорода в реактор равна нулю, и этот процесс происходит без изменения функции Гиббса. Аналогичным образом переносим равное количество диоксида углерода из реак-

тора в очень большой сосуд с CO_2 . В результате будет совершена обратимая работа, сопряженная с превращением кислорода в диоксид углерода:

$$\begin{aligned} w'_{\text{пол}} &= \Delta_r G = RT \ln[p_{\text{равн}}(\text{O}_2) / p^0] + RT \ln[p^0 / p_{\text{равн}}(\text{CO}_2)] = \\ &= -RT \ln[p_{\text{равн}}(\text{CO}_2) / p_{\text{равн}}(\text{O}_2)] = -RT \ln K_p = \Delta_r G^0. \end{aligned}$$

Химический потенциал твердого углерода в этом процессе не меняется, так как давление в реакторе и температура реактора не меняются.

Полученная работа является максимальной полезной работой реакции. Совершена она в результате использования только термической энергии термостата. Полезная работа возникает в ходе обратимого процесса. Обратимый процесс осуществляется выполнением обратимой работы при переводе реагентов из стандартного состояния в состояние равновесия в реакторе. Аналогичным образом выполняется обратимая работа при переводе продуктов из равновесного состояния в реакторе в стандартное. Именно использование равновесных состояний реагентов и продуктов в ходе реакции приводит к равенству (7.7): работа равна изменению функции Гиббса.

Казалось бы, что за счет теплоты термостата можно получить и больше энергии, если произвести расширение порции кислорода, помещенной на первой стадии в переносной цилиндр, на больший объем, давление в котором будет меньше $p_{\text{равн}}(\text{O}_2)$. Однако в этом случае присоединение переносного цилиндра к реактору вызовет необратимое проникновение кислорода из реактора в цилиндр, что приведет к нарушению условий равновесия в реакторе, так как равновесное парциальное давление кислорода в реакторе будет превышать давление в переносном цилиндре. Работа устройства будет нарушена.

Если в результате расширения давление в цилиндре будет превышать парциальное давление кислорода в реакторе, то кислород из цилиндра будет необратимо расширяться в реактор. Таким образом, расширение кислорода в цилиндре соответствует оптимальному, если давление кислорода в конце процесса расширения становится равным равновесному парциальному давлению в реакторе. Не-

возможно получить полезную работу в объеме, превышающем величину работы в обратимом процессе.

Рассмотренный пример является наглядной иллюстрацией общих положений, изложенных выше. Отметим, что получение работы за счет теплоты термостата не означает, что здесь имеет место скрытый тепловой насос. Тепловой насос потребляет энергию для транспорта теплоты от менее нагретого тела к более нагретому телу. В нашем случае работа производится за счет теплоты окружения.

Литература

1. *Helmholtz, H.* Abhandlungen zur Thermodynamik chemischer Vorgänge // Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften. — Leipzig, 1902. — № 124.
2. *Кричевский, И. Р.* Понятие и основы термодинамики. — М. : Химия, 1970. — С. 441.
3. *Крэбтри, Б.* Биохимическая термодинамика / Б. Крэбтри, Д. Тейлор; под ред. М. Джоунс. — М. : Мир, 1982. — С. 373–426.
4. *Хейвуд, Р.* Термодинамика равновесных процессов. — М. : Мир, 1983. — С. 496.
5. *Lover, S.* Chem1 Virtual Textbook. — URL: <http://www.chem1.com/acad/webtext/virtualtextbook.html>.
6. *Strong, L. E.* An Alternative to Free Energy for Undergraduate Instruction / L. E. Strong, H. F. Halliwell // J. Chem. Educ. — 1970. — V. 47. — P. 347–352.
7. *Бажин, Н. М.* Начала физической химии / Н. М. Бажин, В. Н. Пармон. — М. : Инфра, 2015. — С. 332.
8. *Bazhin, N. M.* Heat and Work of the Chemical Systems // J. Engineering Thermo-physics. — 2018. — V. 27. — № 1. — P. 72.
9. *Atkins, P.* Physical Chemistry / P. Atkins, J. de Paula. — 9th ed. — Oxford : Oxford University Press, 2010. — P. 972.
10. *Ira N. Levine.* Physical Chemistry. — 6th ed. — N.Y. : Higher Education, 2009. — P. 993.

11. *Denbigh, K.* The Principles of Chemical Equilibrium. — 3rd ed. — Cambridge : The University Press, 1971. — P. 493.
12. *Adam, K.* Physical Chemistry. — Oxford : Clarendon Press, 1956.
13. *Steinberg, I. Z.* Mechanochemical engines / I. Z. Steinberg, A. Oplatka, A. Kachalsky // Nature. — 1966. — V. 210. — P. 568–570.
14. *Davis, J.* Molecular aspects of muscular contraction. In Principles of Exercise Biochemistry / J. Davis, P. A. Wahr, J. A. Rall ; ed. by Poortmans JR. — 3rd rev. ed. — Basel ; Karger : Med. Sport Sci. 46. — P. 62–86.
15. *Rall, J. A.* Mechanism of Muscular Contraction. — NY : Springer, 2014.
16. *Bazhin, N. M.* Conversion of the Chemical Reaction Energy into Useful Work in the Van't Hoff Equilibrium Box J. / N. M. Bazhin, V. N. Parmon // Chemical Education. — 2007. — Vol. 84. — № 6. — P. 1053–1055.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СТАТИСТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ В ИДЕАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

8.1. Статистические суммы

8.1.1. Основные определения

Успехи квантовой механики в начале XX в. дали толчок к развитию статистической физики, а в дальнейшем — и к применению ее к различным термодинамическим расчетам. Статистическая физика позволяет рассчитывать такие термодинамические величины, как энтропия, фундаментальные функции, теплоемкость, константы равновесия и др., опираясь только на знание молекулярных и атомных констант: массы атомов, молекул, расстояния между атомами, частот колебаний и т. д., в то время как классическая (феноменологическая) термодинамика требует знания многих табличных величин, полученных в результате длительных экспериментальных исследований.

Статистическая физика базируется на распределении Гиббса, согласно которому вероятность W_i найти систему в состоянии с энергией E_i пропорциональна $\exp(-E_i/kT)$:

$$W_i \sim \Omega_i \exp(-E_i/kT), \quad (8.1)$$

где Ω_i — статистический вес (статвес) состояния системы с энергией E_i . Считается, что все i -е состояния с данной энергией E_i равновероятны. Вероятность нахождения системы в i -м состоянии находим, учитывая, что вероятность найти систему во всем диапазоне доступных энергий равна единице:

$$W_i = \Omega_i \exp(-E_i/kT) / \sum_i \Omega_i \exp(-E_i/kT) = \Omega_i \exp[-E_i/(kT)] / Q, \quad (8.2)$$

где величина Q

$$Q = \sum_i \Omega_i \exp(-E_i / kT) \quad (8.3)$$

называется **статистической суммой (статсуммой)** (partition function).

Статсумма играет исключительно важную роль в термодинамике, так как расчет разнообразных термодинамических величин обычно начинают с вычисления статсуммы.

Если система состоит из N невзаимодействующих одинаковых частиц (молекул), то вследствие принципа неразличимости этих частиц значение Q для этой системы таково:

$$Q = q^N / N!, \quad (8.4)$$

где q — статистическая сумма одной частицы,

$$q = \sum_i g_i \exp[-\varepsilon_i / (kT)], \quad (8.5)$$

где g_i и ε_i — статистический вес и энергия i -го уровня энергии молекулы.

Молекулы обладают поступательной, вращательной, колебательной и электронной энергиями. Все эти виды энергии в общем случае дискретны. Расстояние между электронными уровнями энергии обычно составляет 1–5 эВ ($10\,000$ – $50\,000\text{ см}^{-1}$), между колебательными — 0,1–0,4 эВ (1000 – 4000 см^{-1}), между вращательными 10 – 100 см^{-1} ($1\text{ см}^{-1}/\text{молекула} \Leftrightarrow 11,963\text{ Дж/моль}$). Квантование поступательных степеней свободы зависит от объема системы, и для объемов около 1 см^3 расстояние между уровнями настолько мало, что распределение уровней можно считать непрерывным. Такое непрерывное распределение называют также Максвелл-Больцмановским. В случае, когда объем системы мал (наночастицы), расстояния между уровнями энергии поступательного движения могут быть сопоставимы с вращательными и колебательными квантами энергии.

Для многих целей достаточно хорошим приближением является предположение о независимости степеней свободы для движения молекул и, как следствие,

отдельных видов энергии молекулы. В этом случае полная энергия i -го уровня представляет собой сумму отдельных видов энергии, а статсумма представляет собой произведение статсумм, соответствующих отдельным типам движения:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{i,\text{пост}} + \varepsilon_{i,\text{вр}} + \varepsilon_{i,\text{кол}} + \varepsilon_{i,\text{эл}} + \varepsilon_{i,\text{яд.сп}}, \quad (8.6)$$

$$q = q_{\text{пост}} q_{\text{вр}} q_{\text{кол}} q_{\text{эл}} q_{\text{яд.сп}}. \quad (8.7)$$

В (8.6) включена спиновая энергия ядер, а в (8.7) добавлена статсумма $q_{\text{яд.сп}}$, связанная с ядерным спиновым вырождением системы.

Рассмотрим выражения для различных статсумм. Заметим, что в соответствии с выражением (8.3) статсуммы безразмерны.

8.1.2. Поступательная статсумма

Величина $q_{\text{пост}}$ для одной молекулы рассчитывается по следующей формуле:

$$q_{\text{пост}} = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V = \left(\frac{2\pi M k T}{h^2 N_A} \right)^{3/2} V, \quad (8.8)$$

где V — объем, в котором находятся молекулы; m — масса молекулы; M — молекулярная масса; N_A — число Авогадро; h — постоянная Планка; k — постоянная Больцмана.

Подставляя в (8.8) численные значения, находим

$$q_{\text{пост}} = 5,943 \cdot 10^{30} (MT)^{3/2} V, \quad (8.9)$$

где M в кг/моль, V в м³, или

$$q_{\text{пост}} = 5,943 \cdot 10^{27} (MT)^{3/2} V, \quad (8.10)$$

где V в л.

Например, для атома водорода при $T = 298,15 \text{ К}$ и $V = 1 \text{ см}^3 = 10^{-6} \text{ м}^3$ величина $q_{\text{пост}} = 9,675 \cdot 10^{23}$.

В дальнейшем нас часто будут интересовать величины, отнесенные к одному моллю идеального газа, находящемуся в стандартном состоянии при $p = 1 \text{ бар}$. В этом случае нужно в (8.9) подставить для V его значение в м^3 при температуре T :

$$V = RT / p = 8,314 \cdot 10^{-5} T \text{ м}^3. \quad (8.11)$$

Тогда (8.10) для одной частицы приобретает вид

$$q_{\text{пост}} = 4,941 \cdot 10^{26} M^{3/2} T^{5/2}, \quad (8.12)$$

где M в кг/моль . Следует отметить, что если $p \neq 1 \text{ бар}$, то величина $q_{\text{пост}}$ равна

$$q_{\text{пост}} = 4,941 \cdot 10^{26} M^{3/2} T^{5/2} / p. \quad (8.13)$$

Таблица 8.1. Поступательная статсумма атома кислорода

$T, \text{ К}$	298,15	500	1000	1500
$q \cdot 10^{-30}$	1,53	5,59	31,6	87,1

Видно, что величина поступательной статсуммы быстро растет с температурой.

8.1.3. Вращательная статсумма

Вращательные уровни энергии жестких линейных молекул (ротатор) описываются выражением

$$\varepsilon_{i,\text{вр}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1), \quad (8.14)$$

где I — момент инерции молекулы, который часто задается в единицах 10^{-47} кг·м², J — вращательное квантовое число, которое принимает целочисленные значения 0, 1, 2... При этом статвес каждого уровня равен $(2J + 1)$. Напомним, что молекула называется **жесткой**, если ее моменты инерции не зависят от энергетического состояния молекулы (за счет интенсивных внутриколебательных движений момент инерции молекул может меняться). В большинстве случаев предположение о жестких молекулах оказывается оправданным.

Для жестких линейных молекул вращательная статсумма при высоких температурах имеет вид

$$q_{\text{вр}} = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2}, \quad (8.15)$$

где σ — **число симметрии**, равное числу различных положений молекулы, в которых молекула совпадает сама с собой и в которые она может попасть только путем вращений ее как целого (отражения, зеркальные повороты и инверсия не рассматриваются). Возникновение числа σ связано с эффектами взаимодействия ядерных спинов и вращения из-за тождественности ядер. Реально это приводит к тому, что число вращательных состояний у молекул с тождественными ядрами в σ раз меньше, чем у аналогичной молекулы, но с различными ядрами. В случае симметричных линейных молекул число $\sigma = 2$ (например, для H_2 , N_2 , O_2 , HCCN). В случае линейных несимметричных молекул число σ равно единице (например, для HCl , HD , HCCD).

Подставляя в (8.15) численные значения, находим

$$q_{\text{вр}} = 2,483 \cdot 10^{-2} I T / \sigma, \quad (8.16)$$

где I — момент инерции в вышеприведенных единицах — 10^{-47} кг·м².

В таблице 8.2 указаны параметры молекул H_2 и O_2 (равновесное расстояние между атомами r_e и момент инерции), а в таблице 8.3 приведены значения вращательной статсуммы при различных температурах для этих молекул.

Таблица 8.2. Параметры молекул Н₂ и О₂

Молекула	r_e , нм	$I \cdot 10^{47}$, кг·м ²
Н ₂	0,0741	0,46
О ₂	0,1207	19,35

Таблица 8.3. Вращательные статсуммы Н₂ и О₂

T, К	$q_{\text{вр}}$	
	Н ₂	О ₂
298,15	1,70	71,6
1000	5,71	240,2
2000	11,42	480,4

Для жестких нелинейных молекул при высоких температурах

$$q_{\text{вр}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{3/2} (I_1 I_2 I_3)^{1/2}, \quad (8.17)$$

где I_1, I_2, I_3 — главные моменты инерции молекул. Подставляя численные значения, находим

$$q_{\text{вр}} = 6,935 \cdot 10^{-3} T^{3/2} (I_1 I_2 I_3)^{1/2} / \sigma, \quad (8.18)$$

где величины I_i берутся в единицах 10^{-47} кг·м². В качестве примера приведем вращательные статсуммы СН₄ и ССl₄ (табл. 8.4), для которых моменты инерции в единицах 10^{-47} кг·м² равны 5,336 и 490,175 соответственно. Эти молекулы представляют собой сферические волчки, и поэтому у них все три момента инерции одинаковы. Число симметрии для этих молекул $\sigma = 12$. Видно, что для ССl₄ величина статсуммы существенно превышает величину статсуммы для метана, что связано с гораздо бóльшим значением момента инерции у ССl₄.

Таблица 8.4. Вращательные статсуммы CH_4 и CCl_4

T, К	$q_{\text{вр}}$	
	CH_4	CCl_4
298,15	36,7	$3,2 \cdot 10^4$
1000	225,3	$2,0 \cdot 10^5$
2000	637,1	$5,6 \cdot 10^5$

В случае произвольной молекулы число σ можно легко найти, если известна группа симметрии молекулы. Например, CH_4 имеет группу симметрии T_d . В группе T_d операции симметрии, включающие только вращения, таковы: E, $8C_3$, $3C_2$. Следовательно, имеется 12 различных положений и $\sigma = 12$.

В таблице 8.5 приведены значения σ для молекул, относящихся к различным группам симметрии.

Число σ можно найти и не пользуясь теорией групп. В этом случае необходимо сосчитать путем перебора все различные положения молекулы, в которых молекула совмещается сама с собой при поворотах. Для определения числа σ не следует привлекать представления об эквивалентных осях вращения, так как это в принципе неверный подход, способный привести к ошибкам. Например, в случае метана имеется четыре эквивалентных оси, проходящих через четыре связи C–H. Так как вокруг каждой оси можно сделать три поворота, совмещающих молекулу саму с собой, то отсюда можно сделать вывод о существовании 12 различных положений, в которых молекула совпадает. Несмотря на то что результат правилен, тем не менее при его получении допущена ошибка: исходное положение учитывается четыре раза вместо одного. Недостающие три положения можно найти, рассмотрев три оси симметрии второго порядка, делящие угол HCH пополам.

Таблица 8.5. Группы симметрии и числа симметрии

Группа симметрии	C_{2v}	C_{3v}	D_{2h}	D_{3h}	D_{6h}	T_d	O_h
σ	2	3	4	6	12	12	24
Пример	H_2O	NH_3	CH_2CH_2	CH_3	C_6H_6	CH_4	SF_6

Необходимо отметить, что все формулы для $q_{\text{вр}}$ применимы в случае достаточно высоких температур, когда квантовые эффекты при вращении становятся не существенными. Критерий применимости классических соотношений: температура системы должна существенно превышать характеристическую вращательную температуру: $T \gg \theta_{\text{вр}}$, где

$$\theta_{\text{вр}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I k} = 40,28 / I, \text{ К} \quad (8.19)$$

для линейных молекул. Для многоатомных молекул характеристическую температуру оценивают для каждого из трех главных моментов инерции, $I_i, i=1,2,3$:

$$\theta_{i,\text{вр}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_{i,k}} = 40,28 / I_i, \text{ К}, \quad (8.20)$$

где индекс i относится к одному из трех главных моментов инерции.

При этом в случае многоатомных молекул под характеристической вращательной температурой понимают максимальное значение $\theta_{i,\text{вр}}$. Величина $\theta_{i,\text{вр}}$ максимальна для ситуации с минимальным значением I_i . В (8.19) и (8.20) моменты инерции выражены в приведенных выше единицах. Величины $\theta_{\text{вр}}$ для отдельных молекул приведены в таблице 8.6. Из нее следует, что квантовые эффекты во вращении нужно учитывать только при низких температурах и для легких молекул.

Таблица 8.6. Характеристические вращательные температуры

Молекула	H ₂	D ₂	N ₂	O ₂	HCl	HI	CH ₄	CCl ₄
$\theta_{\text{вр}}, \text{ К}$	85	42	2,85	2,07	14,5	9,0	7,5	0,08

Если температуры низкие, то при расчете значений $q_{\text{вр}}$ необходимо пользоваться прямым суммированием по всем вращательным уровням энергии. Например, для жестких линейных молекул с неэквивалентными ядрами

$$q_{\text{вр}} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp[-J(J+1)\theta_{\text{вр}}/T]. \quad (8.21)$$

Для симметричных линейных и нелинейных молекул с эквивалентными ядрами необходимо использовать более сложные подходы.

8.1.4. Внутреннее вращение

Нередко в молекулах имеются химические группы, способные к вращению вокруг связи, соединяющей эту группу с остальной частью молекулы. Например, иногда можно считать, что к такому вращению способны метильные группы — CH_3 . Следует отметить, что по-настоящему свободное вращение встречается не часто. Дело в том, что потенциальная энергия молекулы, как правило, зависит от угла поворота группы относительно ее оси симметрии, и, следовательно, вращение будет заторможенным. В качестве примера на рисунке 8.1 приведена зависимость потенциальной энергии молекулы этана от относительного угла поворота групп CH_3 вокруг связи $\text{C}-\text{C}$. Видно, что изменение потенциальной энергии при вращении достигает примерно 12 кДж/моль, что существенно превышает величину $RT = 2,5$ кДж/моль при комнатной температуре. Таким образом, вращение групп CH_3 в молекуле этана будет заторможенным при комнатных температурах, и его скорее следует рассматривать как крутильное колебание. Вращение растормаживается при температурах ~ 1000 К и выше, когда величина RT сравнима с высотой барьера. Если внутреннее вращение в молекуле расторможено, то это приводит к потере соответствующей колебательной степени свободы.

В случае свободного относительного вращения метильных групп в молекуле этана полная вращательная статсумма молекулы $q_{\text{вр}}^*$ имеет вид

$$q_{\text{вр}}^* = \frac{1}{\sigma^*} \frac{64\pi^5 I_{\text{Гр}} I_L k^2 T^2}{h^4}, \quad (8.22)$$

где число симметрии σ^* равно

$$\sigma^* = \sigma_M \sigma_{\text{Гр}}. \quad (8.23)$$

Здесь σ_M — число симметрии молекулы как целого. Например, для этана $\sigma_M = 6$. Величина $\sigma_{\text{Гр}}$ — число симметрии вращающейся группы; для метильной группы $\sigma_{\text{Гр}} = 3$; $I_{\text{Гр}}$ — момент инерции группы CH_3 относительно оси третьего порядка; I_l — момент инерции всей молекулы относительно оси, перпендикулярной связи C–C.

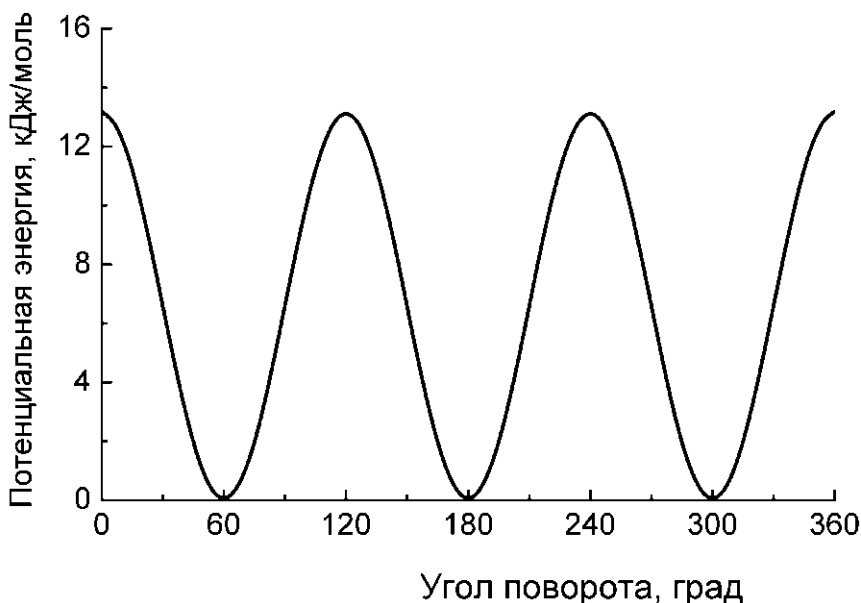


Рис. 8.1. Зависимость потенциальной энергии молекулы этана от относительного угла поворота групп CH_3

Если моменты инерции выразить в единицах $10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$, то, подставляя в (8.22) численные значения, получаем

$$q_{\text{Вр}}^* = 1,9366 \cdot 10^{-3} I_{\text{Гр}} I_l T^2 / \sigma^*. \quad (8.24)$$

Например, в случае этана: $I_{\text{Гр}} = 5,51$; $I_l = 42,28$. Для $I_{\text{Гр}}$ взято значение, равное $I_S/2$, где I_S — значение момента инерции этана относительно оси, проходящей через связь С–С и равное 11,03.

Можно сравнить величины $q_{\text{вр}}^*$ и $q_{\text{вр}}$ с учетом и без учета внутреннего вращения соответственно. Например, для молекулы этана, используя выражения (8.24) и (8.17), получаем

$$q_{\text{вр}}^* = 0,025065 \cdot T^2, \quad q_{\text{вр}} = 0,16228 \cdot T^{3/2}.$$

Величины $q_{\text{вр}}^*$, $q_{\text{вр}}$ и их отношение приведены в таблице 8.7.

Таблица 8.7. Вращательные статсуммы этана с учетом ($q_{\text{вр}}^*$) и без учета ($q_{\text{вр}}$) внутреннего вращения

$T, \text{ К}$	$q_{\text{вр}}^*$	$q_{\text{вр}}$	$q_{\text{вр}}^*/q_{\text{вр}}$
298	2228	835	2,67
500	6266	1814	3,45
1000	25 065	5132	4,88
1500	56 396	9428	5,98
2000	100 260	14 515	5,91

Видно, что величины обеих статсумм отличаются при комнатных температурах примерно в 2–3 раза.

8.1.5. Колебательная статсумма

Колебательные уровни энергии молекул в хорошем приближении «гармонического осциллятора» можно представить равноотстоящими друг от друга, и выражение для n -го уровня энергии имеет вид

$$\varepsilon_{\text{КОЛ}} = (n + 1/2)h\nu, \quad (8.25)$$

где n — колебательное квантовое число, равное 0, 1, 2,...; ν — частота колебания.

При расчете поступательной и вращательной статсумм предполагалось, что энергия отсчитывается от своего естественного нуля, когда $\varepsilon_{\text{ПОСТ}} = 0$ и $\varepsilon_{\text{ВР}} = 0$. В качестве нуля отсчета при вычислении колебательной статсуммы необходимо выбрать значение энергии нулевого колебательного уровня ($n = 0$). Тогда выражение для колебательной статсуммы гармонического осциллятора имеет вид

$$q_{\text{КОЛ}} = 1/[1 - \exp(-h\nu/kT)]. \quad (8.26)$$

Величину $h\nu/k$ называют характеристической колебательной температурой:

$$\theta_{\text{КОЛ}} = h\nu/k. \quad (8.27)$$

Можно считать, что при температурах ниже характеристических колебания возбуждены слабо, и заселен только нулевой колебательный уровень.

Обычно частоту колебаний в молекулах обозначают через ω_e и приводят в см^{-1} . Тогда

$$\theta_{\text{КОЛ}} = \omega_e ch/k = 1,439\omega_e, \quad (8.28)$$

где c — скорость света, а $\theta_{\text{КОЛ}}$ выражено в К. С учетом (8.27) $q_{\text{КОЛ}}$ имеет вид

$$q_{\text{КОЛ}} = 1/[1 - \exp(-\theta_{\text{КОЛ}}/T)]. \quad (8.29)$$

Если в молекуле имеется несколько колебаний, то колебательная статсумма представляет собой произведение колебательных статсумм для каждого колебания:

$$q_{\text{КОЛ}} = \prod_i q_{i,\text{КОЛ}}. \quad (8.30)$$

Таблица 8.8. Колебательные частоты, характеристические колебательные температуры и степени вырождения колебаний для ряда молекул

Молекула	$\omega_e, \text{см}^{-1}$	$\theta_{\text{кол}}, \text{К}$	Степень вырождения
H ₂	4396,6	6235,8	1
D ₂	3118,5	4486,8	1
NO	1904,4	2741,8	1
N ₂	2358,0	3392,7	1
CH ₄	2916,5	4196,3	1
	3019,5	4344,5	3
	1533,6	2206,5	2
	1306,2	1879,4	3
CCl ₄	458	659,0	1
	775	1115,1	3
	218	313,7	2
	310	446,0	3

Если колебание k -кратно вырождено, то колебательная статсумма этого колебания рассчитывается так же, как для невырожденного, но потом возводится в k -ю степень. Поэтому общее выражение для колебательной статсуммы с учетом вырождения можно записать так:

$$q_{\text{кол}} = \prod_i q_{i,\text{кол}}^{k_i} = \prod_i \{1/[1 - \exp(-\theta_i/T)]\}^{k_i}, \quad (8.31)$$

где k_i — число, характеризующее вырождение i -го колебания. Информация о колебательных частотах и статсуммах ряда молекул приведена в таблицах 8.8 и 8.9.

Таблица 8.9. Зависимость колебательных статсумм некоторых молекул от температуры

Молекула	H ₂	D ₂	N ₂	CH ₄	CCl ₄
$T, \text{К}$	$q_{\text{кол}}$				
298,15	1,0000	1,0000	1,0000	1,007	6,1
1000	1,0020	1,0114	1,0348	2,192	$2,02 \cdot 10^3$
2000	1,0463	1,1187	1,2245	16,226	$2,71 \cdot 10^5$

Из таблицы 8.9 видно, что величина колебательной статсуммы резко растет с ростом числа колебаний в молекулах и понижением частоты колебаний.

8.1.6. Электронная статсумма

Для большинства молекул основное электронное состояние не вырождено. Энергия электронного возбуждения $\Delta\varepsilon_{эл}$, например, в видимом участке оптического спектра поглощения с длиной волны $\lambda = 500$ нм составляет $\Delta\varepsilon_{эл} = 1/\lambda = 20000 \text{ см}^{-1}$. В этом случае характеристическую электронную температуру $\theta_{эл}$ рассчитывают по формуле, аналогичной (8.28), заменяя ω_e на $\Delta\varepsilon_{эл}$, выраженное в см^{-1} . Для $\lambda = 500$ нм величина $\theta_{эл} \sim 28\,000$ К. Если $\Delta\varepsilon_{эл}$ задается в эВ, то, учитывая, что $1 \text{ эВ} = 8065,54 \text{ см}^{-1}$, получаем

$$\theta_{эл} = 8065,54 ch \Delta\varepsilon_{эл} / k = 11605,4 \cdot \Delta\varepsilon_{эл}, \text{ К.} \quad (8.32)$$

Оцененные значения для $\theta_{эл}$ очень высоки для обычных условий, и в большинстве случаев можно принять, что

$$q_{эл} = 1. \quad (8.33)$$

Тем не менее существуют атомы и молекулы, у которых либо вырождено основное состояние, либо возбужденные состояния довольно близки к основному. Например, основное состояние молекулы кислорода, описываемое термом $^3\Sigma_g^-$, трехкратно вырождено по спину. Следовательно, для кислорода $q_{эл} = 3$. В случае NO основное состояние $^2\Pi_{1/2}$ вырождено дважды. Следующее возбужденное состояние $^2\Pi_{3/2}$ также вырождено дважды. Оно расположено близко к основному $\Delta\varepsilon_{эл} \approx 121 \text{ см}^{-1}$ [1, с. 600], и при $T \sim 300$ К можно считать, что основное электронное состояние $\text{NO-}^2\Pi$ вырождено четырехкратно. В результате для NO $q_{эл} \approx 4$.

В случае атома хлора основное состояние $^2P_{3/2}$ вырождено четырехкратно. Следующее возбужденное состояние — $^2P_{1/2}$ лежит выше основного на величину $\Delta\varepsilon = 881\text{см}^{-1}$. Поскольку при этом $\theta_{\text{эл}} = 1268\text{ К}$, то при температурах выше 1200–1500 К состояние $^2P_{1/2}$ может вносить существенный вклад в общую электронную статсумму. Поэтому для атома хлора

$$q_{\text{эл}} = 4 + 2\exp(-\theta_{\text{эл}}/T). \quad (8.34)$$

Электронная статсумма для атома хлора, вычисленная по (8.34), приведена в таблице 8.10. Видно, что ее величина достаточно слабо зависит от температуры.

В общем случае выражение для электронной статсуммы записывают в виде суммы по возбужденным электронным состояниям:

$$q_{\text{эл}} = g_0 + \sum_i g_i \exp[-\theta_{i,\text{эл}}/T], \quad (8.35)$$

где g_0 — статвес основного состояния, g_i — статвес возбужденного электронного состояния.

8.1.7. Ядерная спиновая статсумма

Ядерная спиновая статсумма связана с ядерным спиновым моментом количества движения. Ее величина определяется ядерным спиновым вырождением. Для одного ядра со спином I значение $q_{\text{яд.сп}}$ равно

$$q_{\text{яд.сп}} = 2I + 1. \quad (8.36)$$

Если в молекуле имеется несколько ядер со спином I_i , то

$$q_{\text{яд.сп}} = \prod_i (2I_i + 1). \quad (8.37)$$

**Таблица 8.10. Зависимость электронной статсуммы атома хлора
от температуры**

T, К	$q_{эл}$
298,15	4,03
1000	4,56
2000	5,06
3000	5,31

Обычно в ходе химических реакций ядерных превращений не происходит. Поэтому в случае слабого (по сравнению с величиной kT) взаимодействия между ядерными спинами атомов обычно $q_{яд.сп}$ для продуктов равно $q_{яд.сп}$ для исходных веществ. Это означает, что ядерная спиновая статсумма не оказывает влияния на константы равновесия химических реакций. Ситуация с $q_{яд.сп}$ коренным образом отличается от $q_{эл}$, так как электронное спиновое состояние может меняться в ходе химических реакций. Поэтому при термодинамических расчетах обычно условно полагают $q_{яд.сп} = 1$.

Тем не менее существуют процессы, в которых наблюдается изменение ядерных спиновых квантовых чисел. В качестве такого примера можно привести реакцию конверсии орто-водорода в пара-водород, в ходе которой суммарное триплетное состояние ядерных спинов ($g_{яд.сп} = 3$) легкого водорода — протия с $I = \frac{1}{2}$ меняется на суммарное синглетное состояние ($g_{яд.сп} = 1$). Существенно, что расщепление соответствующих уровней достаточно велико, так как оно определяется разностью вращательных уровней энергии с $J = 0$ и $J = 1$, равной 1,45 кДж/моль. При температурах водорода около 4 К оно сравнимо с теплотой испарения твердого водорода, равной 1,42 кДж/моль [2, с. 46]. Хотя конверсия ортоводорода в параводород при 4 К не очень быстрая и составляет около 1,9% в час [2, с. 46], выделение теплоты приводит к испарению водорода.

8.2. Функция Гельмгольца

Из всех фундаментальных функций наиболее простое выражение имеет функция Гельмгольца:

$$A = -kT \ln Q. \quad (8.38)$$

За ноль отсчета для A принимают состояние с $Q=1$ при абсолютном нуле. В случае N независимых, невзаимодействующих и одинаковых частиц находим

$$A = -kT \ln(q^N / N!), \quad (8.39)$$

где q — статсумма одной частицы. Используя формулу Стирлинга

$$N! \approx \sqrt{2\pi N} \cdot (N/e)^N, \quad (8.40)$$

получаем

$$A \approx -NkT \ln(q/N) - NkT + (1/2)kT \cdot \ln(2\pi N). \quad (8.41)$$

Для систем с большим числом частиц при $N \sim 10^{23}$ величина $(1/2) \cdot \ln(2\pi N)$ крайне мала по сравнению с N , и выражение для функции Гельмгольца обычно используют в виде

$$A = -NkT \ln(q/N) - NkT. \quad (8.41^*)$$

С учетом (8.7) выражение для A примет форму

$$A = -NkT [\ln(q_{\text{пост}}/N) + 1 + \ln q_{\text{вр}} + \ln q_{\text{кол}} + \ln q_{\text{эл}}]. \quad (8.42)$$

Из (8.42) видно, что A можно представить в виде суммы отдельных слагаемых:

$$\begin{aligned} A_{\text{пост}} &= -NkT [\ln(q_{\text{пост}}/N) + 1], & A_{\text{вр}} &= -NkT \ln q_{\text{вр}}, \\ A_{\text{кол}} &= -NkT \ln q_{\text{кол}}, & A_{\text{эл}} &= -NkT \ln q_{\text{эл}}. \end{aligned} \quad (8.43)$$

Для одного моля молекул

$$A_{\text{пост}} = -RT [\ln(q_{\text{пост}}/N_A) + 1]. \quad (8.44)$$

Подставляя в (8.44) выражение (8.8) для $A_{\text{пост}}$, находим

$$A_{\text{пост}} = -RT \left[\frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi M k T}{h^2 N_A} \right) + \ln(\bar{V} / N_A) + 1 \right] = \quad (8.45)$$

$$= -RT(2,5 \ln T + 1,5 \ln M - \ln p + 7,71),$$

где M в кг/моль, p в барах.

Рассмотрим вращение. Для одного моля молекул величина $A_{\text{вр}}$ имеет вид

$$A_{\text{вр}} = -RT \ln q_{\text{вр}}. \quad (8.46)$$

В случае линейных молекул, используя (8.15), получаем

$$A_{\text{вр}} = -RT \ln \left(\frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} \right) = -RT[\ln(I T / \sigma) - 3,696], \quad (8.47)$$

где I выражено в единицах 10^{-47} кг·м².

В случае нелинейных молекул, используя (8.17), находим

$$A_{\text{вр}} = -RT \ln \left[\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 k T}{h^2} \right)^{3/2} (I_1 I_2 I_3)^{1/2} \right] = \quad (8.48)$$

$$= -RT[1,5 \ln T - \ln \sigma + 0,5 \ln(I_1 I_2 I_3) - 4,971].$$

Здесь I_1, I_2 и I_3 также выражены в единицах 10^{-47} кг·м².

Выражения для $A_{\text{кол}}$ и $A_{\text{эл}}$ можно оставить в общем виде:

$$A_{\text{кол}} = -RT \ln q_{\text{кол}}, \quad A_{\text{эл}} = -RT \ln q_{\text{эл}}. \quad (8.49)$$

В качестве примера для молекул NO и CH₄ в таблицах 8.11 и 8.12 приведены значения отдельных статистических вкладов в величину функции Гельмгольца, а также их сумма $A_{\text{сг}}$. В последнем столбце приведены результаты расчетов по стандартным термодинамическим таблицам $A_{\text{таб}}$ [3].

**Таблица 8.11. Функция Гельмгольца (кДж/моль) и ее составляющие для NO
при $p = 1$ бар**

T, K	$A_{\text{пост}}$	$A_{\text{вр}}$	$A_{\text{кол}}$	$A_{\text{эл}}$	$A_{\text{ст}}$	$A_{\text{ст}} - A(T^0)$	$A_{\text{таб}} - A(T^0)$
298	-41,4	-11,9	-0,0	-3,4	-56,7	0	0
1000	-164,0	-50,0	-0,6	-11,5	-226,1	-169,4	-169,5

**Таблица 8.12. Функция Гельмгольца (кДж/моль) и ее составляющие
для CH_4 при $p = 1$ бар**

T, K	$A_{\text{пост}}$	$A_{\text{вр}}$	$A_{\text{кол}}$	$A_{\text{эл}}$	$A_{\text{ст}}$
298	-39,0	-8,9	-0	0	-47,9
1000	-156,1	-45,0	-6,5	0	-207,6

Видно, что результаты расчетов статистическим методом и с помощью термодинамических таблиц хорошо совпадают. Это позволяет использовать оба подхода в конкретных термодинамических расчетах.

Необходимо отметить, что не всегда оба метода расчета (теоретический и справочный) являются независимыми: в некоторых случаях табличные значения в справочниках получают с использованием статистических подходов.

8.3. Энтропия

Зная функцию Гельмгольца, можно легко рассчитать величину энтропии:

$$S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V. \quad (8.50)$$

В случае поступательного движения, используя (8.44), для одного моля газа получаем

$$S_{\text{пост}} = R \left[\ln(q_{\text{пост}} / N_A) + \frac{T}{q_{\text{пост}}} \frac{\partial q_{\text{пост}}}{\partial T} + 1 \right]. \quad (8.51)$$

Из (8.8) следует, что

$$\frac{\partial q_{\text{пост}}}{\partial T} = (3/2)q_{\text{пост}}/T. \quad (8.52)$$

Подставляя (8.52) в (8.51), находим

$$S_{\text{пост}} = R \left[\ln(q_{\text{пост}}/N_A) + 5/2 \right] \quad (8.53)$$

и, учитывая (8.8), приходим к выражению

$$S_{\text{пост}} = R \left\{ \ln \left[\left(\frac{2\pi M k T}{h^2 N_A} \right)^{3/2} \frac{\bar{V}}{N_A} \right] + 5/2 \right\}. \quad (8.54)$$

Подставляя в (8.54) численные значения, получаем

$$S_{\text{пост}} = R(1,5 \ln T + 1,5 \ln M + \ln \bar{V} + 18,605),$$

где M — молекулярная масса в кг/моль, $\bar{V} = p/RT$ — в м³. Отсюда

$$S_{\text{пост}} = R(2,5 \ln T + 1,5 \ln M - \ln p + 9,21), \quad (8.55)$$

где p в барах.

В случае вращательного движения для одного моля газа, используя (8.46) и (8.50), находим

$$S_{\text{вр}} = R \left[\ln q_{\text{вр}} + \frac{T}{q_{\text{вр}}} \frac{\partial q_{\text{вр}}}{\partial T} \right]. \quad (8.56)$$

Если молекула линейна, то при $T > \theta_{\text{вр}}$

$$\frac{\partial q_{\text{вр}}}{\partial T} = q_{\text{вр}}/T \quad (8.57)$$

и

$$S_{\text{вр}} = R(\ln q_{\text{вр}} + 1) = R \ln \left[\left(\frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} \right) + 1 \right]. \quad (8.58)$$

Выражая величину момента инерции в единицах 10^{-47} кг·м², для $S_{\text{вр}}$ получаем следующее выражение:

$$S_{\text{вр}} = R[\ln(IT/\sigma) - 2,696]. \quad (8.59)$$

Для многоатомных молекул при высоких температурах для одного моль газа имеем

$$\begin{aligned} S_{\text{вр}} &= R(\ln q_{\text{вр}} + 3/2) = R \left\{ \ln \left[\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{3/2} (I_1 I_2 I_3)^{1/2} \right] + 3/2 \right\} = \\ &= R[0,5 \ln(I_1 I_2 I_3) - \ln \sigma + 1,5 \ln T - 3,471], \end{aligned} \quad (8.60)$$

где I_1, I_2 и I_3 в единицах 10^{-47} кг·м².

В случае колебательного движения для i -го колебания можно записать

$$S_{i,\text{кол}} = R \left\{ \frac{\theta_i/T}{\exp(\theta_i/T) - 1} - \ln[1 - \exp(-\theta_i/T)] \right\}, \quad (8.61)$$

где θ_i — характеристическая колебательная температура, а энтропия рассчитывается для одного моль. С учетом всех колебаний величина энтропии равна

$$S_{\text{кол}} = \sum_i k_i S_{i,\text{кол}}, \quad (8.62)$$

где k_i — вырождение i -го колебания.

В случае $S_{\text{эл}}$ выражение для энтропии одного моля оставим в общем виде:

$$S_{\text{эл}} = R \left\{ \ln q_{\text{эл}} + (1/q_{\text{эл}}) \sum_i g_i(\theta_i/T) \exp(-\theta_i/T) \right\}. \quad (8.63)$$

Если энергия возбужденных состояний велика, то

$$S_{\text{эл}} = R \cdot \ln g_0, \quad (8.64)$$

где g_0 — вырождение основного электронного состояния.

Ядерные спины обычно не учитывают при расчетах абсолютных значений энтропии частиц, так как в последующих превращениях они изменяются крайне редко.

В таблицах 8.13 и 8.14 приведены величины различных вкладов в значение энтропии для молекул NO и метана, что позволяет получить представление об абсолютных значениях отдельных слагаемых. Также приведены значения полной энтропии, найденные как статистическим методом (ст), так и с помощью справочных термодинамических таблиц (таб).

Таблица 8.13. Энтропия, Дж/(моль·К), и ее составляющие для NO

T, К	пост	вр	кол	эл	ст	таб
298,15	151,3	48,2	0,0	11,5	211,0	210,6
1000	176,4	58,3	2,1	11,5	248,3	248,8
2000	190,8	64,1	6,3	11,5	272,7	273,2

Таблица 8.14. Энтропия, Дж/(моль·К), и ее составляющие для CH₄

T, К	пост	вр	кол	эл	ст	таб
298,15	143,4	42,4	0,4	0	186,2	186,3
1000	168,6	57,5	21,5	0	247,6	248,1
2000	183,0	66,2	56,7	0	305,9	306,5

Видно, что результаты расчетов статистическим методом и с помощью термодинамических таблиц [3] хорошо совпадают.

8.4. Внутренняя энергия, энтальпия, функция Гиббса

Зная величины A и S , легко написать статистические выражения и для остальных термодинамических функций. Действительно,

$$U = A + TS. \quad (8.65)$$

Эту формулу также можно применять к отдельным видам молекулярного движения.

Подставляя в (8.65) выражения (8.44) и (8.51) для $A_{\text{пост}}$ и $S_{\text{пост}}$, получаем

$$U_{\text{пост}} = RT^2 \frac{1}{q_{\text{пост}}} \frac{\partial q_{\text{пост}}}{\partial T}.$$

Учитывая далее (8.52), находим

$$U_{\text{пост}} = (3/2)RT. \quad (8.66)$$

Аналогичным образом для вращательного движения при $T \gg \theta_{\text{вр}}$ получим

$$U_{\text{вр}} = RT \quad (8.67)$$

для линейных молекул и

$$U_{\text{вр}} = (3/2)RT \quad (8.68)$$

для нелинейных.

Выражения для $U_{\text{кол}}$ и $U_{\text{эл}}$ оставляем в общем виде:

$$U_{\text{кол}} = R \sum_i \frac{k_i \theta_i \exp(-\theta_i / T)}{1 - \exp(-\theta_i / T)}, \quad (8.69)$$

$$U_{\text{эл}} = R \frac{1}{q_{\text{эл}}} \sum_i g_i \theta_{i,\text{эл}} \exp(-\theta_{i,\text{эл}} / T). \quad (8.70)$$

Аналогично

$$H_{\text{пост}} = U_{\text{пост}} + pV = U_{\text{пост}} + RT = (5/2)RT, \quad (8.71)$$

$$H_{\text{вр}} = U_{\text{вр}}, \quad H_{\text{кол}} = U_{\text{кол}}, \quad H_{\text{эл}} = U_{\text{эл}},$$

$$G_{\text{пост}} = A_{\text{пост}} + pV = A_{\text{пост}} + RT, \quad (8.72)$$

$$G_{\text{вр}} = A_{\text{вр}}, \quad G_{\text{кол}} = A_{\text{кол}}, \quad G_{\text{эл}} = A_{\text{эл}}.$$

8.5. Теплоемкость

Теплоемкость C_V газофазной системы рассчитывают по уравнению (1.60). Используя уравнение (8.66), находим

$$C_{\text{пост}} = (3/2)R, \quad (8.73)$$

т. е. на каждую поступательную степень свободы приходится по $R/2$.

Если температуры достаточно высокие, то для вращательного движения, используя выражения (8.67) и (8.68), получаем

$$C_{\text{вр}} = R \quad (8.74)$$

в случае линейных молекул и

$$C_{\text{вр}} = (3/2)R \quad (8.75)$$

для нелинейных молекул. Таким образом, если вращательное движение полностью разморожено, на каждую вращательную степень свободы приходится по $R/2$.

Если температура ниже $\theta_{\text{вр}}$, то для расчета вращательной теплоемкости необходимо использовать точные выражения для статсумм.

В случае колебаний дело обстоит несколько сложнее, так как колебания обычно полностью не размораживаются. Для получения выражения для $C_{\text{кол}}$ будем исходить из (8.69):

$$C_{\text{кол}} = R(\theta/T)^2 \frac{\exp(\theta/T)}{[\exp(\theta/T) - 1]^2}. \quad (8.76)$$

Из этого выражения видно, что при $T \rightarrow \infty$ $C_{\text{кол}} = R$. Следовательно, при расчете теплоемкости на каждую колебательную степень свободы при высоких температурах приходится величина R .

Если в молекуле имеется несколько колебательных степеней свободы, то

$$C_{\text{кол}} = R \sum_i k_i (\theta_i/T)^2 \frac{\exp(\theta_i/T)}{[\exp(\theta_i/T) - 1]^2}, \quad (8.77)$$

где k_i — степень вырождения, θ_i — характеристическая температура i -го колебания.

Величину $C_{эл}$ рассчитываем исходя из (8.70):

$$C_{эл} = \frac{R}{q_{эл}} \left\{ \sum_i g_i (\theta_{i,эл}/T)^2 \exp(-\theta_{i,эл}/T) - \frac{1}{q_{эл}} \left[\sum_i g_i (\theta_{i,эл}/T) \exp(-\theta_{i,эл}/T) \right]^2 \right\}. \quad (8.78)$$

Если близлежащие возбужденные электронные состояния отсутствуют, то

$$C_{эл} = 0 \quad (8.79)$$

независимо от кратности вырождения основного электронного состояния.

Полные величины теплоемкости при постоянном объеме при отсутствии взаимодействия молекул между собой представляют собой суммы:

$$C_V = C_{\text{пост}} + C_{\text{вр}} + C_{\text{кол}} + C_{эл}. \quad (8.80)$$

Теплоемкость при постоянном давлении имеет вид

$$C_P = C_V + R. \quad (8.81)$$

Зависимость теплоемкости от температуры при обычных и более высоких температурах обусловлена главным образом размораживанием колебательных степеней свободы. В таблице 8.15 приведены для молекул NO и CH₄ значения C_P , рассчитанные статистически (ст) и по термодинамическим таблицам (таб) [3]. Как видно из таблиц, согласие обоих типов данных можно считать удовлетворительным.

Таблица 8.15. Теплоемкость C_P для NO и CH₄ в единицах Дж/(моль·К)

Молекула $T, \text{ К}$	NO		CH ₄	
	ст	таб	ст	таб
298,15	29,2	29,86	35,6	35,71
1000	33,7	33,4	71,8	71,6
2000	36,2	37,3	94,4	93,9

Для теплоемкости C_p можно выделить три предельных значения: низкотемпературное, промежуточное и высокотемпературное. При очень низких температурах, когда $T < \theta_{\text{вр}}$, разморожено только поступательное движение. Вращательные и колебательные степени свободы выморожены. В этом случае для молекул в газовой фазе

$$C_p = C_{\text{пост}} + R = (5/2)R. \quad (8.82)$$

В промежуточной области, когда $\theta_{\text{вр}} < T < \theta_{\text{кол}}$, вращательные степени полностью разморожены, а колебательные выморожены. В этом случае

$$C_p = C_{\text{пост}} + C_{\text{вр}} + R. \quad (8.83)$$

Легко найти из (8.83), что для линейных молекул

$$C_p = (7/2)R \quad (8.84)$$

и для нелинейных

$$C_p = 4R. \quad (8.85)$$

Если температуры высокие и $T > \theta_{\text{кол}}$, то

$$C_p = C_{\text{пост}} + C_{\text{вр}} + C_{\text{кол}} + R. \quad (8.86)$$

В случае N -атомной линейной молекулы число колебательных степеней свободы равно $3N - 5$, и, следовательно, при высоких температурах

$$C_p = (7/2)R + (3N - 5)R. \quad (8.87)$$

Для многоатомных нелинейных молекул

$$C_p = 4R + (3N - 6)R. \quad (8.88)$$

Например, для CH_4 при низких температурах $C_p = (5/2)R$, при промежуточных — $4R$, а при высоких — $13R$.

В случае состоящих из атомов твердых тел при достаточно высоких температурах, когда колебания атомов можно считать независимыми друг от друга, теплоемкость C_V можно оценивать, используя правило Дюлонга и Пти, согласно которому одному моллю атомов в твердом теле можно приписать $C_V \approx 3R$ в соответствии с наличием трех колебательных степеней свободы у каждого атома. В случае ряда простых веществ это правило можно применять, но в общем случае им нужно пользоваться с осторожностью.

8.6. Химический потенциал. Константа равновесия

Химический потенциал, отнесенный к одной молекуле, равен

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{j \neq i}}. \quad (8.89)$$

Используя (8.41), находим

$$\mu_i = -kT \ln \tilde{q}_i / N_i. \quad (8.90)$$

Существенно, что в (8.90) статсуммах \tilde{q}_i обозначены с дополнительным индексом «~». Это связано с тем, что в случае химической реагирующей системы при расчете статсумм отдельных молекул энергию необходимо отсчитывать от общего для всех молекул нуля (как реагентов, так и продуктов), так как состояние равновесия в существенной степени определяется величиной внутренней энергии, запасенной в химических связях. Так же, как и раньше, в качестве нуля отсчета энергии можно взять уровень энергии всех базисных простых веществ в стандартном состоянии.

В равновесии

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0. \quad (8.91)$$

Подставляя μ_i из (8.90) в (8.91), получаем

$$\sum_i \nu_i \ln(\tilde{q}_i / N_i) = 0. \quad (8.92)$$

Из последнего выражения следует

$$\prod_i N_i^{\nu_i} = \prod_i \tilde{q}_i^{\nu_i}. \quad (8.93)$$

Отметим, что в (8.93) слева стоит выражение для константы равновесия K_N .

Использование единого для всех веществ отсчета нуля энергии далеко не всегда удобно. Поэтому обычно выбирают различные нули отсчета энергии для продуктов и реагентов. Обозначим через ΔE_0 величину

$$\Delta E_0 = U_{\text{пр}} - U_{\text{реаг}} = \sum_i \nu_i U_i, \quad (8.94)$$

где $U_{\text{пр}}$ и $U_{\text{реаг}}$ — внутренние энергии продуктов и реагентов в наинизших энергетических состояниях; U_i — внутренняя энергия i -го компонента в наинизшем энергетическом состоянии. Иногда говорят, что ΔE_0 — это энергия «0–0» перехода. Тогда выражение для K_N запишем в виде

$$K_N = \exp(-\Delta E_0 / RT) \prod_i q_i^{\nu_i}, \quad (8.95)$$

где статсуммы q_i рассчитываются по различным формулам, приведенным в этой главе.

8.7. Выражение для константы равновесия K_p

Выражая K_p через K_N с помощью (4.53), получаем

$$K_p = K_N \left(\frac{RT}{p^{\circ} V N_A} \right)^{\Delta \nu} = \exp[-\Delta E_0 / (RT)] \cdot \prod_i \left(q_i \frac{RT}{p^{\circ} V N_A} \right)^{\nu_i}, \quad (8.96)$$

где индекс i относится к различным молекулам.

В (8.96) удобно выделить поступательную статсумму вместе с множителем $\frac{RT}{p^0 V N_A}$ в отдельный сомножитель:

$$\begin{aligned} \prod_i \left(q_{i,\text{пост}} \frac{RT}{p^0 V N_A} \right)^{\nu_i} &= \prod_i \left[\left(\frac{2\pi M_i kT}{h^2 N_A} \right)^{3/2 \nu_i} V^{\nu_i} \left(\frac{RT}{p^0 V N_A} \right)^{\nu_i} \right] = \\ &= \left[\frac{2\pi Rk}{p^0 h^3 N_A^2} \cdot \left(\frac{2\pi k}{N_A} \right)^{1/2} \right]^{\Delta \nu} \cdot T^{5/2 \Delta \nu} \cdot M_i^{3/2 \nu_i} = \\ &= (820,52)^{\Delta \nu} \cdot T^{5/2 \Delta \nu} \cdot \prod_i M_i^{3/2 \nu_i}, \end{aligned} \quad (8.97)$$

где M_i в кг/моль.

Комбинируя (8.96) и (8.97), получаем выражение, непосредственно используемое для расчетов величин констант равновесия:

$$K_p = (820,52)^{\Delta \nu} \cdot \exp[-\Delta E_0 / (RT)] \cdot T^{5/2 \Delta \nu} \cdot \prod_i M_i^{3/2 \nu_i} \cdot \prod_i (q_{i,\text{вр}} q_{i,\text{кол}} q_{i,\text{эл}})^{\nu_i} \quad (8.98)$$

или

$$\ln K_p = 6,71 \Delta \nu - \Delta E_0 / RT + 2,5 \Delta \nu \ln T + \sum_i 1,5 \nu_i \ln M_i + \sum_i \nu_i \ln \left(\prod_i (q_{i,\text{вр}} q_{i,\text{кол}} q_{i,\text{эл}}) \right). \quad (8.99)$$

8.8. Пример статистического расчета величины константы равновесия

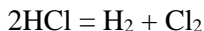
Для расчета величины ΔE_0 можно воспользоваться значениями энергии связей. Например, если рассматривается реакция



то

$$\Delta E_0 = D(\text{Cl}_2) = 239200 \text{ Дж/моль}.$$

В случае равновесия



$$\Delta E_0 = 2D(\text{HCl}) - D(\text{H}_2) - D(\text{Cl}_2) = 184\,200 \text{ Дж/моль.}$$

В таблице 8.16 приведены данные расчета величин K_p для этой реакции. Видно, что результаты, полученные статистическим методом (ст) и с помощью термодинамических таблиц (таб) [3], удовлетворительно согласуются между собой.

Таблица 8.16. Константы равновесия реакции: $2\text{HCl} = \text{H}_2 + \text{Cl}_2$

$T, \text{ К}$	K_p	
	ст	таб
298,15	$3,9 \cdot 10^{-34}$	$4,1 \cdot 10^{-34}$
1000	$2,9 \cdot 10^{-11}$	$3,0 \cdot 10^{-11}$
2000	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$

8.9. Статистический расчет приближенных значений констант равновесия в реакциях изотопного обмена или изомеризации

С помощью статистических методов можно довольно легко рассчитать приближенные значения констант равновесия реакций изотопного обмена или изомеризации, например реакций



Следует отметить, что в этих реакциях число частиц не меняется, т. е. $\Delta v = 0$. Молекулы, отличающиеся друг от друга изотопным составом или являющиеся изомерами, будем называть молекулами-аналогами.

Наиболее простую оценку K_p легко получить, сделав следующие приближения:

- 1) массы всех молекул-аналогов равны;
- 2) моменты инерции всех молекул-аналогов равны;
- 3) частоты аналогичных колебаний у всех молекул-аналогов равны;
- 4) разность энергий продуктов и реагентов (ΔE_0) равна нулю.

Эти приближения означают, что молекулы-аналоги отличаются только числом симметрии σ . Изотопные массовые и спиновые эффекты не учитываются. Таким образом, для K_p из (8.98) получаем

$$K_p \approx \prod_i \sigma_i^{-\nu_i} \quad (8.100)$$

Так, например, для реакции (а) $K_p = 4$. Отметим, что чем выше температура, тем точнее результат приближенного расчета.

Высказанные приближения для упрощенного расчета констант равновесия вызывают с первого взгляда недоверие к их применимости. Самых больших отклонений следует ожидать в реакции (а). Для оценки применимости упрощенного метода получим значения констант равновесия в реакции (а) для температур 298,15 К и 1000 К. Параметры молекул взяты из [3] и приведены в таблице 8.17. Значения $q_{i, \text{вр}}$ рассчитаны.

Таблица 8.17. Молекулярные параметры для H_2 , D_2 , и HD

Молекула	$\omega_e, \text{см}^{-1}$	$I, \text{кг} \cdot \text{м}^2 \cdot 10^{47}$	Энергия связи, кДж/моль	$q_{\text{вр}}$ (298 К)	$q_{\text{вр}}$ (1000 К)
H_2	4396,554	0,46	432,2	1,7	5,71
D_2	3118,46	0.92	439,7	4,4	11,42
HD	3817,09	0,61	435,6	4,52	15,15

Используя (8.99), получаем выражение для K_p , учитывая $\Delta v = 0$:

$$\ln K_p = -\Delta E_0 / RT + \sum_i 1,5 \nu_i \ln M_i + \sum_i \nu_i \ln \left(\prod_i (q_i, \text{вр} q_i, \text{кол} q_i, \text{эл}) \right). \quad (8.101)$$

Величину ΔE_0 рассчитываем из данных по энергиям связей, равную +0,9 кДж/моль. Электронные и колебательные статсуммы практически не отличаются от единицы. Вращательные статсуммы рассчитаны в соответствии с (8.16). В результате расчета находим

$$K_p = 2,94 \text{ (298,15 K)} \quad \text{и} \quad K_p = 3,77 \text{ (1000 K)}.$$

Таким образом, упрощенная схема вполне пригодна для приближенной оценки констант равновесия в реакциях изотопного обмена или изомеризации.

Предложенная схема удобна только для приближенного расчета констант равновесия, но она громоздка при нахождении равновесного состава. Более простым является вероятностный подход. Рассмотрим применение этого подхода к молекулам с общей химической формулой $A_i B_{k-i} C_1 C_2 \dots C_m$, где атомы А и В — два различных изотопа, C_1, C_2, \dots, C_m — другие атомы. Будем считать, что молекула $A_k C_1 C_2 \dots C_m$ обладает некоторой симметрией и что все атомы А эквивалентны. Будем также полагать, что замещение атомов А на изотопы В не приводит к структурным искажениям и что при изотопном замещении не происходит изменения полной электронной энергии молекулы. С учетом сделанных предположений в качестве примера можно привести дейтерозамещенные молекулы метана: CH_4 , CH_3D , CH_2D_2 , CHD_3 , CD_4 .

С точки зрения вероятностного подхода количество вещества $A_i B_{k-i} C_1 C_2 \dots C_m$ (далее для краткости химические формулы этих соединений будем записывать в виде $A_i B_{k-i}$) в равновесной смеси определяется только мольной долей изотопов А и В, которые обозначим через α и β соответственно. Пусть в исходной неравновесной смеси вещества $A_k, A_{k-1} B_1, A_{k-2} B_2, \dots, B_k$

присутствуют в количествах n_k, n_{k-1}, \dots, n_0 соответственно. Тогда мольные доли изотопов А и В будут определяться выражениями

$$\alpha = [kn_k + (k-1)n_{k-1} + \dots + n_1] / (kN), \quad (8.102)$$

$$\beta = [n_{k-1} + 2n_{k-2} + \dots + kn_0] / (kN), \quad (8.103)$$

где

$$N = n_k + n_{k-1} + \dots + n_0, \quad (8.104)$$

где N — полное число молей в системе. Для реакций изотопного обмена N не зависит от глубины превращения.

Легко видеть, что

$$\alpha + \beta = 1. \quad (8.105)$$

Зная величины α и β , можно рассчитать мольную долю любого вещества в равновесной смеси:

$$X_i = X(A_i B_{k-i}) = C_i \alpha^i \beta^{k-i} \quad (8.106)$$

Коэффициент C_i определяет число способов, которым можно реализовать структуру вещества $A_i B_{k-i}$. В некоторых случаях, например, дейтерозамещенных изотопов метана, величина C_i представляет собой биномиальный коэффициент, но в ряде других случаев следует проявлять осторожность, так как изотопное замещение может привести, например, к возникновению цис-, транс-изомеров или других изомеров, которые следует рассматривать отдельно друг от друга.

Зная равновесные количества реагентов, можно легко рассчитать константы равновесия различных линейно-независимых реакций, определяющих равновесное состояние. Например, пусть в системе протекает реакция

$$\sum_i \nu_i (A_i B_{k-i}) = 0. \quad (8.107)$$

Величину K_p этой реакции можно вычислить по уравнению

$$K_p \approx \prod_i X_i^{\nu_i}. \quad (8.108)$$

С учетом (8.106) получаем

$$K_p = \prod_i C_i^{\nu_i} \cdot \alpha^{i\nu_i} \cdot \beta^{(k-i)\nu_i} = (\alpha/\beta)^{\sum_i i\nu_i} \cdot \beta^{k\Delta\nu} \prod_i C_i^{\nu_i}. \quad (8.109)$$

Так как общее количество изотопа А (или В) в ходе реакции не меняется, то

$$\sum_i i\nu_i = 0. \quad (8.110)$$

Учитывая, что $\Delta\nu = 0$, для K_p получаем

$$K_p = \prod_i C_i^{\nu_i}. \quad (8.111)$$

Далее простым перебором точечных групп симметрии можно легко убедиться в том, что для любой молекулы типа $A_i B_{k-i}$ произведение числа симметрии σ_i на число способов ее реализации C_i равно максимальной величине σ_k — числу симметрии молекулы A_k :

$$\sigma_i C_i = \sigma_k. \quad (8.112)$$

Выражая отсюда C_i и подставляя в (8.111), получаем

$$K_p = \prod_i (\sigma_k / \sigma_i)^{\nu_i} = \sigma_k^{\Delta\nu} \prod_i \sigma_i^{-\nu_i} = \prod_i \sigma_i^{-\nu_i}. \quad (8.113)$$

Таким образом, константы равновесия в рамках обоих подходов совпадают. В силу единственности равновесного состояния в системе идеальных газов найденное распределение, описываемое выражением (8.106), также является единственным.

Вероятностный подход для расчета молярных долей отдельных веществ проще применять и тогда, когда известны нулевые энергии $\Delta E_0(A_i B_{k-i})$ различных изотопных разновидностей молекул. Следует отметить, что величины $\Delta E_0(A_i B_{k-i})$ нельзя брать непосредственно из термодинамических таблиц, так как это приведет к ошибкам из-за использования в качестве нуля отсчета простых веществ, а не атомов простых веществ. Например, в термодинамических таблицах величины теплоты образования для H_2 и D_2 равны нулю, но при использовании в качестве нуля отсчета свободных атомов H и D для $\Delta E_0(H_2)$ и $\Delta E_0(D_2)$ получим разные величины, которые и нужно использовать в вероятностном подходе.

В рамках вероятностного подхода молярная доля i -го вещества равна

$$X_i = X(A_i B_{k-i}) \sim \exp[-\Delta E_0(A_i B_{k-i}) / RT] C_i \alpha^i \beta^{k-i}. \quad (8.114)$$

Константа равновесия реакции изотопного обмена будет иметь вид

$$K_p = \exp[-\Delta_r E_0 / RT] \cdot \prod_i C_i^{\nu_i} = \exp(-\Delta_r E_0 / RT) \cdot \prod_i \sigma_i^{-\nu_i}. \quad (8.115)$$

Рассмотренную схему расчета равновесного состава можно без труда распространить на произвольный случай молекулы, состоящей из атомов нескольких различных элементов, каждый из которых может иметь несколько разных изотопов.

8.10. Термодинамические параметры образования атомов и атомарных ионов

Термодинамические параметры образования атомов и атомарных ионов в стандартных состояниях (идеальный газ, давление 1 бар, температура $T^0 = 298,15$ К [4]) удобно находить с использованием статистических методов.

8.10.1. Сумма энтальпий образования атомов А и В

Сначала найдем выражение для суммы энтальпий образования атомов А и В в стандартных условиях, если известна энергия связи в двухатомной молекуле АВ при 0 К — $D(0,AB)$, потенциал ионизации атомов при 0 К — I , а также энтальпия образования молекулы АВ при 298 К — $\Delta_f H^0(AB)$.

Для расчета суммы энтальпий образования атомов А и В используем следующие стадии.

1. Рассмотрим 1 моль газообразных молекул АВ при стандартных условиях. Тогда

$$\Delta H_1 = \Delta_f H^0(AB). \quad (8.116)$$

2. Охладим систему до 0 К. Тогда

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + C_p(0 - T^0) = \Delta H_1 - 7/2 RT^0. \quad (8.117)$$

3. Произведем диссоциацию молекул при 0 К.

$$\Delta H_3 = \Delta H_2 + D(0,AB). \quad (8.118)$$

4. Нагреем систему, состоящую из атомов А и В, до температуры T^0 .

$$\begin{aligned} \Delta H_4 &= \Delta_f H^0(A) + \Delta_f H^0(B) = \Delta H_3 + 5/2 RT^0 + 5/2 RT^0 = \\ &= D(0,AB) + \Delta_f H^0(AB) + 3/2 RT^0. \end{aligned} \quad (8.119)$$

Это приближенное уравнение для суммы энтальпий образования атомов, так как оно не учитывает точных зависимостей теплоемкостей C_p от температуры.

8.10.2. Термодинамические параметры образования атомов

В случае молекул, состоящих из одинаковых атомов A_2 , из (8.119) получаем выражение для энтальпии образования атомов А:

$$\Delta_f H^0(A) = 0,5 \cdot [D(0, A_2) + \Delta_f H^0(A_2) + 3/2 RT^0]. \quad (8.120)$$

Для расчета энтропии атома учтем поступательное движение атомов и их электронное состояние. Спиновую статсумму для ядер рассматривать не будем, так как в большинстве случаев в реакциях не происходит изменения ядерных спиновых состояний. Тогда с учетом выражений (8.55) и (8.64) получаем

$$S^0(A) = R(2,5 \ln T^0 + 1,5 \ln M - \ln p + 9,21) + R \cdot \lg_0, \quad (8.121)$$

где учитывается только электронное и спиновое вырождение основного состояния атома, если возбужденные состояния расположены высоко по сравнению с kT .

Для расчета $\Delta_f G^0(A, 298)$ рассмотрим реакцию



Изменение функции Гиббса в этой реакции запишем двумя способами:

$$\Delta_r G^0 = \Delta_f G^0(A) - 0,5 \cdot \Delta_f G^0(A_2) \quad (8.123)$$

и

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T^0 \cdot \Delta_r S^0 = \Delta_f H^0(A) - 0,5 \cdot \Delta_f H^0(A_2) - T^0 [S^0(A) - 0,5 S^0(A_2)]. \quad (8.124)$$

Приравняв оба выражения для $\Delta_r G^0$, находим выражение для $\Delta_f G^0(A)$:

$$\Delta_f G^0(A) = 0,5 \cdot [\Delta_f G^0(A_2) - \Delta_f H^0(A_2)] + \Delta_f H^0(A) - T^0 [S^0(A) - 0,5 S^0(A_2)]. \quad (8.125)$$

Применим полученные результаты к молекулам H_2 с целью расчета термодинамических параметров для атомов H. Для энергии связи в молекуле водорода использовали значение $D(0, H_2) = 432,2$ кДж/моль [3]. Проводя соответствующие расчеты с использованием выражений (8.120), (8.121) и (8.125), получаем величины, приведенные в таблице 8.18.

8.10.3. Термодинамические параметры электрона

Для электрона принимаем $\Delta_f H^0(e) = 0$ кДж/моль, $\Delta_f G^0(e) = 0$ кДж/моль.

Для расчета энтропии электрона воспользуемся выражением (8.121). Получаем $S^0(e) = 20,89$ Дж/(моль·К). Данные приведены в таблице 8.18.

8.10.4. Термодинамические параметры катионов

Энтальпию образования катионов рассчитаем, используя следующие стадии.

1. Рассмотрим 1 моль атомов А при 298 К. В этом случае

$$\Delta H_1 = \Delta_f H^0(A). \quad (8.126)$$

2. Теплота образования атомов А при 0 К равна

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + C_p(0 - T^0) = \Delta_f H^0(A) - 5/2 RT^0. \quad (8.127)$$

3. Проводим ионизацию при 0 К:

$$\Delta H_3 = \Delta H_2 + I, \quad (8.128)$$

где I в кДж/моль. Нагреваем смесь катионов и электронов до 298 К.

$$\Delta H_4 = \Delta H_3 + 5/2 RT^0 + 5/2 RT^0 = \Delta_f H^0(A) + I + 5/2 RT^0. \quad (8.129)$$

Величина ΔH_4 представляет собой сумму энтальпий образования катионов и электронов при стандартных условиях:

$$\Delta H_4 = \Delta_f H^0(A^+) + \Delta_f H^0(e). \quad (8.130)$$

Разделяем смесь катионов и электронов. Энтальпия при разделении идеальной смеси не меняется. Стандартное состояние для катионов согласно [4] выбираем

в виде идеального газа без учета электростатических взаимодействий. Стандартная энтальпия образования катионов равна ΔH_4 :

$$\Delta_f H^0(A^+) = \Delta_f H^0(A) + I - \Delta_f H^0(e) + 5/2 RT^0. \quad (8.131)$$

Энтропию катионов рассчитываем по (8.121).

Для расчета величины $\Delta_f G^0(A^+)$ рассмотрим реакцию



Рассчитаем $\Delta_f G^0$ двумя способами:

$$\Delta_r G^0 = \Delta_f G^0(A^+) + \Delta_f G^0(e) - \Delta_f G^0(A) \quad (8.133)$$

и

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T^0 \cdot \Delta_r S^0 = \Delta_f H^0(A^+) + \Delta_f H^0(e) - \\ - \Delta_f H^0(A) - T^0[S^0(A^+) + S^0(e) - S^0(A)]. \end{aligned} \quad (8.134)$$

Приравняв оба выражения для $\Delta_r G^0$, находим выражение для $\Delta_f G^0(A^+)$:

$$\begin{aligned} \Delta_f G^0(A^+) = \Delta_f H^0(A^+) + \Delta_f H^0(e) - \Delta_f H^0(A) - \\ - T^0[S^0(A^+) + S^0(e) - S^0(A)] - \Delta_f G^0(e) + \Delta_f G^0(A). \end{aligned} \quad (8.135)$$

Результаты расчета для протонов, проведенного в соответствии с (8.131), (8.121) и (8.135), приведены в таблице 8.18. Для потенциала ионизации атома водорода использовали значение $I = 1312$ кДж/моль [3].

8.10.5. Термодинамические параметры анионов

Термодинамические параметры анионов можно рассчитать по аналогии с расчетом термодинамических параметров катионов.

Энтальпия образования анионов в стандартных условиях равна

$$\Delta_f H^0(A^-) = \Delta_f H^0(A) + \Delta_f H^0(e) + E - 5/2 RT^0. \quad (8.136)$$

Энтропия аниона рассчитывается по (8.121). Функция Гиббса рассчитывается по (8.137).

$$\Delta_f G^0(A^-) = \Delta_f H^0(A^-) - \Delta_f H^0(e) - \Delta_f H^0(A) - T^0[S^0(A^-) - S^0(e) - S^0(A)] + \Delta_f G^0(e) + \Delta_f G^0(A). \quad (8.137)$$

Рассчитанные для гидрид-иона значения по выражениям (8.136), (8.121) и (8.137) приведены в таблице 8.18. Для сродства атома водорода к электрону использовали значение $E = -73$ кДж/моль [3].

Таблица 8.18. Стандартные значения термодинамических параметров электрона, некоторых атомов, катионов и анионов в газовой фазе при стандартных условиях

№	Частица	$\Delta_f H^0(298)$ кДж/моль	$S^0(298)$ Дж/(моль·К)	$\Delta_f G^0(298)$ кДж/моль
1	электрон	0	20,89	0
2	H	217,96	114,716	203,20
3	H ⁺	1536,35	109,00	1517,08
4	H ⁻	138,76	109,01	130,26
5	C	714,29	158,1	668,86
6	O	248,66	161,7	231,02
7	O ⁺	1568,85	154,95	1546,99
8	O ⁻	100,46	158,33	90,05

Аналогичным образом, можно рассчитывать термодинамические параметры в газовой фазе и для других атомов и их положительных и отрицательных ионов (табл. 8.18).

Значения, приведенные в таблице 8.18, практически совпадают с величинами, приведенными в справочнике [3].

8.11. Статистическое описание твердого тела

При высоких температурах теплоемкость твердого тела в соответствии с законом равного распределения теплоемкости по колебательным степеням свободы должна стремиться к величине $3R$, если считать на один моль атомов. Однако представление о твердом теле как о совокупности независимых осцилляторов справедливо только при высоких температурах. При низких температурах можно пользоваться теорией Дебая, в которой проводится последовательный учет коллективных колебаний атомов твердого тела. Согласно теории Дебая,

$$C_V = 3R \cdot D(\theta_D / T), \quad (8.138)$$

где θ_D — температура Дебая, $D(\theta_D / T)$ — функция Дебая, равная

$$D(\theta_D / T) = 3(\theta_D / T)^3 \int_0^{\theta_D / T} \frac{y^4 \exp(y)}{[\exp(y) - 1]^2} dy. \quad (8.139)$$

Значения величин θ_D для ряда кристаллических веществ приведены в таблице 8.19. Значения функции $D(\theta_D / T)$ приведены в справочниках.

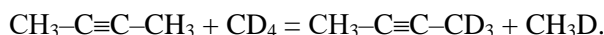
Таблица 8.19. Температура Дебая для некоторых кристаллических веществ

Вещество	Ag	Au	C (алмаз)	Cu	Mg	KBr	H ₂ O
θ_D , К	214	173	1910	313	290	177	192

Из данных таблицы видно, что температуры Дебая часто лежат вблизи комнатных температур.

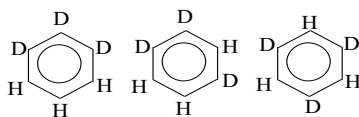
8.12. Самостоятельные упражнения

1. Оценить приближенное значение константы равновесия реакции



Рассчитать изменение $\Delta_f U^0$, $\Delta_f H^0$, $\Delta_f A^0$, $\Delta_f G^0$ и $\Delta_f S^0$ в этой реакции при температуре 298 К.

2. Рассчитать процентный состав равновесной смеси



3. Показать, что величина константы равновесия реакции $\text{H}_2 + \text{D}_2 = 2\text{HD}$ при $T \rightarrow \infty$ стремится к значению, равному четырем.

4. При 298 К $\Delta_f H^0$ реакции 1,3 диметилбензол = 1,4 диметилбензол равно 0,71 кДж/моль. Каково отношение равновесных количеств 1,4 диметилбензола и 1,3 диметилбензола при этой температуре?

5. На примере дейтерозамещенных молекул бензола проверить справедливость утверждения (8.111).

6. Исходная смесь содержала 20% C_6H_6 и 80% C_6D_6 . Рассчитать в рамках вероятностного подхода равновесное содержание различных дейтерозамещенных бензола. Сколько линейно-независимых химических реакций описывают химическое равновесие в системе? Найти соответствующие константы равновесия.

7. Решить предыдущую задачу, полагая, что каждая связь C–D прочнее соответствующей связи C–H на 4 кДж/моль. Температура системы равна 298 К.

8. Предсказать различие в энтропиях атома $\text{O}_{\text{газ}}$ и иона $\text{O}_{\text{газ}}^+$. Температуру считать высокой.

9. Предсказать различие в энтропиях H_2 и HD при 298 К.

10. Стандартное изменение теплоемкости $\Delta_f C_p^0$ при 298 К в реакции: $\text{H}_2\text{O} = \text{H} + \text{OH}$ равно 17,04 Дж/(моль·К). Чему равно стандартное изменение поступательной, вращательной и колебательной теплоемкости в этой реакции?

11. Обобщить вероятностную схему расчета равновесного состава на случай произвольной молекулы, состоящей из атомов нескольких различных элементов, каждый из которых может иметь несколько разных изотопов.

Литература

1. *Atkins, P.* Physical Chemistry / P. Atkins, J. de Paula. — 9th ed. — Oxford : Oxford University Press, 2010. — P. 972.
2. *Вентура, Г.* Искусство криогеники / Г. Вентура, Л. Ризегари. — Долгопрудный : Интеллект, 2011. — 332 с.
3. Краткий справочник физико-химических величин. — Л. : Химия, 1983. — С. 231.
4. *Alberty, R. A.* Physical Chemistry. — 7th ed. — New York : Wiley, 1987.

*Николай Михайлович БАЖИН,
Валентин Николаевич ПАРМОН*

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Зав. редакцией литературы
по информационным технологиям
и системам связи *О. Е. Гайнутдинова*
Ответственный редактор *Н. А. Кривилёва*
Корректор *Н. Ю. Наумкина*
Выпускающий *Е. С. Шумская*

ЛР№ 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028 от 14.04.2016 г.,
выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»

lan@lanbook.ru; www.lanbook.com

196105, Санкт-Петербург, пр. Ю. Гагарина, д. 1, лит. А.

Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72.

Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

102

Подписано в печать 12.01.24

Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 70×100 1/16.

Печать офсетная/цифровая. Усл. п. л. 17,23. Тираж 30 экз.

Заказ № 060-24.

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета в АО «Т8 Издательские Технологии».
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.

ГДЕ КУПИТЬ

ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИЙ:

Для того, чтобы заказать необходимые Вам книги,
достаточно обратиться в любую из торговых компаний
Издательского Дома «ЛАНЬ»:

по России и зарубежью

«ЛАНЬ-ТРЕЙД»

192029, Санкт-Петербург, ул. Крупской, 13

тел.: (812) 412-85-78, 412-14-45, 412-85-82

тел./факс: (812) 412-54-93

e-mail: trade@lanbook.ru

ICQ: 446-869-967

www.lanpbl.spb.ru/price.htm

в Москве и в Московской области

«ЛАНЬ-ПРЕСС»

109263, Москва, 7-ая ул. Текстильщиков, д. 6/19

тел.: (499) 178-65-85

e-mail: lanpress@lanbook.ru

в Краснодаре и в Краснодарском крае

«ЛАНЬ-ЮГ»

350901, Краснодар, ул. Жлобы, д. 1/1

тел.: (861) 274-10-35

e-mail: lankrd98@mail.ru

ДЛЯ РОЗНИЧНЫХ ПОКУПАТЕЛЕЙ:

интернет-магазин

Издательство «Лань»: <http://www.lanbook.com>

магазин электронных книг

Global F5

<http://globalf5.com/>



**ЕСТЕСТВЕННОНАУЧНАЯ
ЛИТЕРАТУРА
ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ**

Мы издаем новые
и ставшие классическими учебники
и учебные пособия по общим
и общепрофессиональным
направлениям подготовки.

Большая часть литературы
издательства «ЛАНЬ»
рекомендована Министерством образования
и науки РФ и используется вузами
в качестве обязательной.

Мы активно сотрудничаем
с представителями высшей школы,
научно-методическими советами
Министерства образования и науки РФ,
УМО по различным направлениям
и специальностям по вопросам грифования,
рецензирования учебной литературы
и формирования перспективных планов издательства.

Наши адреса и телефоны:

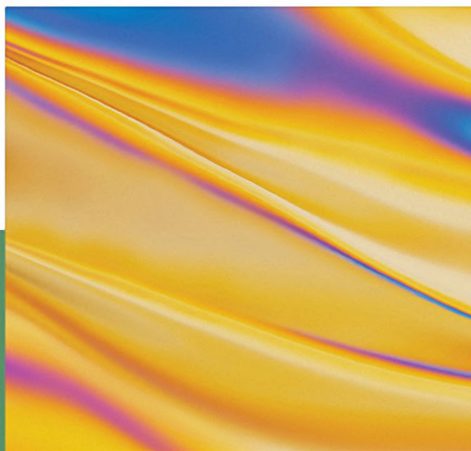
РФ, 196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, 1
(812) 336-25-09, 412-92-72

www.lanbook.com

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Н. М. Бажин
В. Н. Пармон



E.LANBOOK.COM